Studien über die Erzeugung optischer Anisotropie in dispersen Systemen durch magnetische und elektrische Felder

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Erich Eberhart

aus Spiesen (Saargebiet)

Marburg 1928

Studien über die Erzeugung optischer Anisotropie in dispersen Systemen durch magnetische und elektrische Felder

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Erich Eberhart

aus Spiesen (Saargebiet)

Marburg 1928

Berichterstatter: Prof. Dr. A. Thiel.

Von der Fakultät angenommen am 20. 12. 1927.
Tag der mündlichen Prüfung: 22. 12. 1927.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

I. Einleitung ..... Seite 5

II. Fragestellung ..... „ 7

III. Zusammenhang elektrischer (magnetischer) Polarisierbarkeit und optischer Anisotropie der Molekeln mit dem Kerr-Effekt (Cotton-Mouton-Effekt) ..... „ 9–17

IV. Meßmethode ..... „ 18–25

1. Doppelbrechung und Dichroismus. Messung der Farbänderung eines Mediums unter dem Einfluß äußerer Kräfte ..... „ 18–20
2. Aufladung eines Quadrantelektrometers durch den Photostrom einer lichtempfindlichen Alkalizelle ..... „ 20–25
Beschreibung der Apparatur. Leistungsfähigkeit der Anordnung

V. Experimentelle Ergebnisse ..... „ 26–42

1. Untersuchung molekulardisperser Systeme (zwitterionhaltiger Lösungen) im magnetischen und im elektrischen Feld ..... „ 26–35
2. Untersuchungen an kolloiddispersen Systemen (Vanadinpentoxyd-Sol) ..... „ 35–37
3. Untersuchungen an groben Suspensionen von Methylorange und Helianthin ..... „ 37–42

VI. Folgerungen ..... „ 43–45

VII. Zusammenfassung ..... „ 46

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556026_0051

I. Einleitung.

Die Beeinflussung der optischen Eigenschaften einer Substanz durch starke magnetische Felder gelang zum ersten Male Faraday[1]), der feststellte, daß die Polarisationsebene des Lichtes gedreht wird, wenn es die Substanz in Richtung der Kraftlinien (longitudinal) passiert. Einen entsprechenden Transversaleffekt fand er nicht, ebenso suchte er vergeblich nach ähnlichen optischen Effekten im Kondensatorfeld. Erst im Jahre 1875 gelang es dann Kerr[2]), die transversale elektrische Doppelbrechung für feste isolierende Stoffe nachzuweisen, wenngleich die Ergebnisse nicht uneingeschränkte Anerkennung fanden. Immerhin war der Anstoß zu weiterer Forschung auf diesem Gebiete gegeben, und schließlich ging dann aus zahlreichen Arbeiten[3]) die Realität dieser Erscheinung hervor, wenigstens für isolierende Flüssigkeiten, die nicht solchen Störungen unterworfen sind wie feste Stoffe, bei denen durch Oberflächenleitung, ungleichmäßige Erwärmung und demzufolge mechanische Zwangszustände ebenfalls Doppelbrechung erzeugt wird, die natürlich mit dem gesuchten elektrischen Effekt nichts zu tun hat. Für leitende Flüssigkeiten scheint nur eine einzige Arbeit vorzuliegen[4]), deren Kenntnis im Interesse dieser Untersuchung gelegen hätte; infolge der Unzugänglichkeit der Originalarbeit mußte aber auf ihre Verwertung verzichtet werden. Es gelang für isolierende Flüssigkeiten nicht nur der qualitative Nachweis der Doppelbrechung, sondern auch die exakte mathematische Darstellung der Versuchsergebnisse, wovon noch die Rede sein wird. Die noch verbleibende Lücke in der Reihe der Beobachtungen wurde ausgefüllt durch Cotton[5]) im Jahre 1907 durch die Auffindung der nun wahrscheinlich gewordenen transversalen Doppelbrechung der Stoffe im Magnetfeld. Auch hier ließen sich die Versuchsergebnisse in derselben mathematischen Form wie für das transversale elektrische Feld darstellen. Erwähnt sei noch, daß an kolloiden Eisenhydroxydlösungen die Erscheinung der

[1]) Vgl. Lehrbücher der Experimentalphysik.

[2]) Phil. Mag. (4) **50**, 337, 446 (1875).

[3]) Vgl. W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik, Leipzig (1908).

[4]) de Metz, Journ. de la Soc. Phys.-Chim. Russe, **34**, 505 (1902).

[5]) A. ch. (8) **11**, 145 (1907); **19**, 153 (1910); **28**, 209 (1913).

magnetischen Doppelbrechung bereits seit dem Jahre 1902 bekannt ist; sie wurde durch Majorana[1]) entdeckt. Dagegen wurde ein erster Fall elektrischer Doppelbrechung an kolloidalen Lösungen erst im Jahre 1915 durch H. Diesselhorst und H. Freundlich[1]) konstatiert.

Ist somit durch diese Experimente die Beeinflußbarkeit von Molekeln bzw. von Teilchen größerer Dimensionen erwiesen, so kann daraus zwanglos gefolgert werden, daß sich konstitutive Eigenheiten der Molekeln bzw. Teilchen in der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung ausprägen werden. In der Tat hat dann das systematische Studium der elektrischen Doppelbrechung, angewandt auf homologe Reihen organischer Verbindungen, in der Hand von R. Leiser[2]) die zu erwartenden Ergebnisse gezeitigt. Derartige Messungen sind zu einem wichtigen Hilfsmittel der Konstitutionsaufklärung geworden. Ähnliches gilt auch von der magnetischen Doppelbrechung, obwohl hier die Verhältnisse weniger günstig sind, denn die Effekte sind erheblich kleiner als die entsprechenden elektrischen. Das macht auch ihre relativ späte Entdeckung verständlich.

Das vornehmliche Ziel dieser Arbeit war, neben dem allgemeinen Studium der elektro- und magnetooptischen Erscheinungen des ganzen Gebietes disperser Zustände, einen Einblick zu tun in den molekularen Aufbau sog. Zwitterionen, die gemäß ihrer Entstehungsweise eine nur dieser Stoffklasse zukommende Besonderheit des molekularen Aufbaues zeigen dürften.

Um die Anwendbarkeit der besprochenen Methoden auf die Zwitterionen zu beleuchten, muß rückwärts ganz allgemein untersucht werden, welche Vorbedingungen eine Molekel erfüllen muß, um zu den genannten Effekten Anlaß zu geben. Dies sei Gegenstand des III. Kapitels, während zunächst der Begriff „Zwitterion" klargelegt und die Aufgabe exakter formuliert werden soll.

---

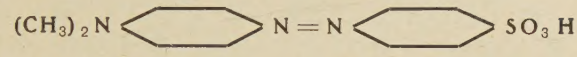
[1]) Majorana, Rendic. R. Accad. Lincei, **11**, 1, S. 374.

[2]) Elster- und Geitel-Festschrift, S. 451, Braunschweig (1915).

[3]) Abhandl. d. Dtsch. Bunsenges. Nr. 4.

II. Fragestellung.

Helianthin, dessen Strukturformel



ist, geht aus dem Azobenzol hervor durch Einführung der basisch wirkenden Gruppe – $N(CH_3)_2$, sowie der Gruppe – SO_3H, welche die Eigenschaften einer starken Säure besitzt. Da diese Substituenten räumlich weit von einander getrennt sind, so werden sie sich gegenseitig in ihren Wirkungen nicht wesentlich stören. Das Gebilde muß daher in wässeriger Lösung als Säure und als Base fungieren, also einerseits H^+ und andererseits OH^- abspalten können. Das Resultat einer gleichzeitigen Spaltung beider Ionenarten muß demnach ein Stoff sein, der räumlich getrennte, elektrisch entgegengesetzte Ladungen besitzt von gleicher Größe, sodaß der Stoff insgesamt elektrisch neutral bleibt, sich also bei Leitfähigkeitsmessungen verhalten wird wie der undissoziierte Anteil von Säuren und Basen. Solche Gebilde nennt Küster[1]) anschaulich „Zwitterionen". Ihre Bildungsmöglichkeit ist wegen der Reichhaltigkeit organischer Synthesen ohne Zweifel sehr groß und wird wohl nie bestritten worden sein. Indessen war lange Zeit die Meinung vorherrschend, daß die wässerigen Auflösungen von Ampholyten Zwitterionen in nur winziger Menge zu liefern vermöchten. Demgegenüber stand die Meinung Küsters, der den Farbumschlag von Azoindikatoren abweichend von der Ostwald'schen Auffassung durch die Bildung von Zwitterionen gut zu erklären vermochte.

N. Bjerrum[2]) berechnet die Säuren- und Basendissoziationskonstanten von Aminosäuren aufs neue unter der Annahme, daß der „ungespaltene" Anteil praktisch nur aus Zwitterionen bestehe. Schon die Anwendung der neuen Theorie der starken Elektrolyte, zu denen ja fast alle Salze zählen, führt zu der Ansicht, daß auch die inneren Salze vollständig dissoziiert sind. Das Produkt dieser inneren Dissoziation ist eben das Zwitterion. Ein weiterer Anhalt für die reale Existenz der Zwitterionen und ihre bedeutsame Rolle bei den elektrolytischen Gleichgewichten der Ampholyte ergibt sich auf Grund folgender Überlegungen von Bjerrum: Man verstand früher unter den Säuren-

[1]) Z. anorg. Ch. **13**, 136 (1897).
[2]) Z. ph. Ch. **104**, 147 (1923).

und Basendissoziationskonstanten von Aminosäuren die Gleichgewichtskonstanten folgender Reaktionen:

1. $NH_2 \cdot R \cdot COOH \rightleftarrows NH_2 \cdot R \cdot COO^- + H^+$ und

2. $NH_2 \cdot R \cdot COOH + H_2O \rightleftarrows {}^+NH_3 \cdot R \cdot COOH + OH^-$

Nach der Bjerrum'schen Ansicht soll aber die Form

$${}^+NH_3 \cdot R \cdot COO^-$$

die „undissoziierte" sein und infolge der Reaktionen

3. ${}^+NH_3 \cdot R \cdot COOH \rightleftarrows {}^+NH_3 \cdot R \cdot COO^- + H^+$

4. $NH_2 \cdot R \cdot COO^- + H_2O \rightleftarrows {}^+NH_3 \cdot R \cdot COO^- + OH^-$

entstehen. Die aus 3. und 4. berechneten neuen Konstanten stehen in einer einfachen Beziehung zu den alten, indem die Säurekonstante des Gleichgewichtes 3. in neuer Auffassung gleich ist der Hydrolysenkonstante der Basendissoziation in alter Auffassung, die nach Schema 2. vor sich geht. Entsprechendes gilt für die neue Basendissoziationskonstante.

Die Neuberechnung der Konstanten bringt Ordnung in das vorher sehr unwahrscheinliche System, indem nun alle K_s in die Größenordnung der Säurekonstante der entsprechenden nicht-amidierten Säuren rücken und alle K_b in die ihnen entsprechenden der Alkyl-(Aryl-)Amine.

Die probeweise eingeführte Annahme, daß als undissoziierte Bestandteile die Zwitterionen zu gelten hätten, neben denen die Form $NH_2 \cdot R \cdot COOH$ zu vernachlässigen wäre, darf daher als angenähert richtig angesehen werden.

Diese Feststellungen ließen die Aufgabe lohnend erscheinen, einen direkten experimentellen Nachweis der Zwitterionen zu führen, der an ihrer ungewöhnlichen Eigentümlichkeit im molekularen Aufbau, nämlich ihrer elektrischen Polarität, anzupacken hatte. Im Interesse des Arbeitsprogrammes des hiesigen Institutes lag es, zwitterionhaltige (saure) Lösungen von Azoindikatoren zur Untersuchung heranzuziehen. Die Vorarbeiten waren soweit gediehen, daß man für jede Säurestufe des Umschlagsgebietes aussagen konnte, wieviel Prozent der sauren (roten) Grenzform – das ist der Zustand maximaler Rotfärbung des Indikators, der durch weitere Erhöhung der H^+ = Konzentration nicht mehr geändert wird und der (wenigstens bei den Aminosulfonsäuren) identisch sein sollte mit der vollkommenen Überführung des Indikators in die Zwitterionenform – in der Lösung enthalten ist. In Stufe 3 enthält z. B. Helianthin 70% von der „sauren" Grenzform[1]).

[1]) Vgl. die Monographie „Über Azoindikatoren vom Typus des Methylgelb, Methylorange und Methylrot" von A. Thiel, A. Daßler und F. Wülfken; Fortschritte der Chemie, Physik und physik. Chemie **18**, Heft 3.

III. Zusammenhang elektrischer (magnetischer) Polarisierbarkeit und optischer Anisotropie der Molekeln mit dem Kerr-Effekt

(Cotton-Mouton-Effekt).

Bringt man eine isolierende Substanz zwischen die Platten eines Plattenkondensators, so zeigt sich, daß dadurch die Kapazität des Kondensators erhöht worden ist, verglichen mit der Vakuumkapazität des gleichen Systems. Das Verhältnis der Kapazitäten ist eine für den Stoff charakteristische Konstante, die sog. Dielektrizitäts-Konstante, vorausgesetzt, daß man die Kapazitätsvergleichung unter vergleichbaren Bedingungen vorgenommen hat (Dichte und Aggregatzustand dürfen sich während der Messung nicht geändert haben). So fällt beispielsweise die Dielektrizitätskonstante des Wassers sprunghaft von 80 auf den Wert 3,8 beim Übergang von der Flüssigkeit zum Eis. Wenn einerseits ein Einfluß von Dichte und Aggregatzustand auf die Wirksamkeit einer Substanz als Zwischenstoff augenscheinlich ist, so muß anderseits angenommen werden, daß ein spezifischer Einfluß des Stoffes an sich vorhanden ist, also aus den kleinsten Teilchen heraus, den Molekeln, erklärt werden kann. Tatsächlich konstruierten die darüber angestellten theoretischen Untersuchungen einen solchen Zusammenhang. Unter der Annahme, daß die kleinsten Teilchen vollkommen leitende Kugeln sind, welche Elektrizität verschiedenen Vorzeichens, aber gleicher Menge enthalten, daher unter dem Einfluß äußerer elektrischer Kräfte ein elektrisches Moment erhalten, konnte Clausius[1]) die Beziehung aufstellen:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{konst.},$$

wobei die Konstante ein Maß ist für die Summe aller elektrischen Momente der Teilchen in einem Gramm Substanz, also die von der Dichte und dem Aggregatzustand (desgl. von der Temperatur) entkleidete reine Wirkung der Substanz. Diesbezügliche Rechnungen (wie am Beispiel des Wassers ersichtlich) erweisen aber, daß von einer Allgemein-Gültigkeit der Beziehung keine Rede sein kann; vielmehr muß grundsätzlich eine Veränderlichkeit des molekularen

[1]) Mech. Wärmetheorie, Bd. II, S. 64, Breslau (1879).

Momentes mit Temperatur und Aggregatzustand zugelassen werden. Eine Formel von Debye[1]) trägt diesem Sachverhalt Rechnung. Sie lautet:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{4\pi}{3} \cdot z \cdot j,$$

worin z die Anzahl Molekeln in einem Gramm Substanz, j das elektrische Moment einer Molekel, d die Dichte bedeutet. Bezieht man (zweckmäßig) auf molare Mengen, so erhält man die „Molekulare Polarisation"

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} \cdot N_L \cdot j,$$

eine Größe, die zum Vergleich der Polarisierbarkeit verschiedener Stoffe allein geeignet ist. Darin bedeutet N_L die Zahl der Teilchen in einem Mol (Loschmid'sche oder Avogadro'sche Zahl).

Das gesamte Erfahrungsmaterial läßt sich also, wie angedeutet, in zwei Gruppen einordnen: zur einen gehören Stoffe, deren Molekular-Polarisation praktisch unabhängig ist von Temperatur und Aggregatzustand, die andere Gruppe umfaßt alle Stoffe, bei denen das nicht der Fall ist. Die erste Gruppe umfaßt nur eine mäßige Anzahl von Stoffen, wie Benzol, das in festem Zustande eine Molekular-Polarisation (P) von 26,95 cm^3 hat, in dampfförmigem Zustand praktisch dieselbe, nämlich 27,5 cm^3. In den meisten Fällen ist indessen eine Prüfung der Konstanz durch Variation des Aggregatzustandes mit experimentellen Schwierigkeiten verbunden; außerdem ist die Debye'sche Relation nur für den gasförmigen Aggregatzustand gültig. Daher beschränkt man sich auf die Untersuchung der Temperatur-Abhängigkeit von j innerhalb eines Aggregatzustandes, vornehmlich des Gaszustandes. Gase wie O_2, N_2, H_2, CH_4, CCl_4, C_6H_6 besitzen ein temperatur-unabhängiges j. Dagegen ist j und damit P bei H_2O, NH_3, Alkoholen usw. temperaturempfindlich. Eine Tabelle[2]) veranschaulicht diesen Einfluß für HN_3 sehr deutlich:

T_{abs}	P
292,2	57,57
309,0	55,01
333,0	51,22
387,0	44,99
413,0	42,51
446,0	39,59
448.0	39,50

[1]) Handb. d. Radiologie VI, Leipzig (1925).

[2]) Entnommen aus Handb. der Radiologie VI, S. 611.

Die Schlüsse, die Debye aus diesem Verhalten gezogen hat, sind unserer Auffassung von dem Aufbau der Molekeln sehr förderlich gewesen. Muß man doch den sich „abnorm" verhaltenden Stoffen ein von Natur gegebenes elektrisches Moment zuschreiben, das bereits ohne äußeres Feld vorhanden ist. Die Rolle des äußeren Feldes besteht dann also nach dieser Auffassung nicht nur darin, Polarität der Molekel zu erzeugen, sondern vor allen Dingen auch richtend auf die Molekel einzuwirken. Die Molekel selbst ist ein „fertiger Dipol". Der Einfluß der Temperatur ist jetzt verständlich: Infolge der Rotationsbewegung der Molekeln werden nur solche eine weitgehende Orientierung durch das Feld zulassen, deren kinetische Energie klein ist. Nimmt daher die Zahl der Molekeln von kleiner Rotationsenergie mit steigender Temperatur ab, so ist das gleichbedeutend mit einer Abnahme der Polarisierbarkeit des Mediums (soweit sie auf Orientierung der Molekeln beruht). Daneben muß selbstverständlich noch ein temperatur-unabhängiger Polarisationseffekt Berücksichtigung finden, denn unpolarisierbare Substanzen gibt es nicht. Es hat sich herausgestellt, daß dieser Beitrag durch die Verschiebbarkeit der Elektronen geliefert wird und gemessen wird durch die Molekularrefraktion; sie ist bekanntlich praktisch temperatur-unabhängig. In analytischer Schreibweise stellt sich dann nach Debye die Gesamtpolarisation folgendermaßen dar:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_L \left\{ \frac{1}{3} \frac{N_1}{N_L} \cdot \frac{p^2}{k \cdot T} + j' \right\}.$$

Für eine Prüfung dieser Gleichung an der Erfahrung kommt nur das erste Glied in dem Klammerausdruck in Betracht: p bedeutet das Moment des fertigen Dipols, N_1 die Zahl der Dipole, die nicht gleich der Gesamtzahl N_L der Molekeln zu sein braucht. Die graphische Darstellung der Abhängigkeit des P von $\frac{1}{T}$ muß hiernach eine gerade Linie ergeben, was für Äther bis 10^0 über den Schmelzpunkt hervorragend erfüllt ist, und zwar in einem Temperaturbereich von ca. 400^0. Aus der Neigung der Kurve konnte p berechnet werden und wurde von der Größenordnung 10^{-18} gefunden; gerade diese Größe mußte für $p = e \cdot r$ (r = Abstand der Elementarladungen) erwartet werden, da e, die elektrostatische Elementarladung, $4{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrische Einheiten beträgt und der Durchmesser der Molekel von der Größenordnung 10^{-8} cm ist. Die Extrapolation bis zum Schnittpunkt mit der Ordinatenachse lieferte den temperatur-unabhängigen Elektronenanteil zu 38 cm^3, während aus dem Brechungsquotienten für die D-Linie 22,8 cm^3 gefunden wurde. Dieselben Rechnungen an Ammoniakgas angestellt, lieferten noch bessere Übereinstimmung

mit der Molekularrefraktion (6,13 cm^3 statt 5,45 cm^3). Ein Vergleich der Dipolbeiträge zur Polarisation ($T_{abs} = 300^0$) zwischen Äther und Ammoniak lehrt, daß die Orientierungspolarisation (P_O) im ersten Falle nur wenig ausmacht (14,7 cm^3), im zweiten aber fast das zehnfache der Elektronenpolarisation beträgt (50,8 cm^3). Wie aus einer Studie von L. Ebert[1]) zu entnehmen ist, geht der dipolare Charakter von Gasmolekeln bereits qualitativ aus einer erheblichen Größe der Molekularpolarisation hervor, wenigstens bei solchen Stoffen, bei denen das Molekulargewicht klein, die Elektronenpolarisation P_E daher gering ist. Das zeigt folgende Zusammenstellung[2]):

	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	NH_3	Methyl-formiat	Äthyl-formiat	Methyl-Azetat	Aethyl-Äther	$CHCl_3$
$P_{gasf.}$	60	62,9	67,6	57,4	74,3	88,5	78,3	52,6	45,1
P_E	3,7	8,2	12,7	–	–	–	–	21,95	20,8
$P_{fl.}$	17,5	36,9	52,5	21,5	44,3	58,0	56,2	54,6	44,4

Zur genaueren Abschätzung der Orientierungspolarisation P_O muß aber außer dem Betrag P_E noch P_A = Atompolarisation (bzw. P_R = Radikalpolarisation und P_J = Jonenpolarisation) berücksichtigt werden, ein Anteil, der von der Verschiebung der Atome gegeneinander herrührt; dabei dürfen aber die Atome nicht in sich völlig neutral sein. Die Anteile können vielfach geschätzt werden, bei H_2O z. Beisp. zu 5,8 cm^3. Die Einführung dieser drei Größen ist eine weitere Spezialisierung der Beiträge zur Molekularpolarisation, die zweifellos berechtigt ist und Berücksichtigung finden muß. In der Formel von Debye ist dies nicht geschehen.

Um schließlich noch eine weitere Stütze für die Existenz von Dipolen beizubringen, sei daran erinnert (siehe vorstehende Tabelle), daß gerade die Stoffe mit großem $P_{gasf.}$ leicht zur Assoziation neigen beim Übergang von Dampf zur flüssigen Phase; in den P-Werten beobachtet man dann einen erheblichen, plötzlichen Abfall zu kleineren Werten, ganz besonders aber bei H_2O und NH_3, die als stark assoziierende Flüssigkeiten dem Chemiker bekannt sind. Die Dipole sind Gebilde, die infolge ihrer freien Ladungen nach außen starke elektrostatische Kräfte ausüben, in der gegenseitigen Einwirkung also zu Komplexen führen können, die durch Anlagerung von je zwei solcher Molekeln ihre Polarität eingebüßt haben; das muß dann in einem Kleiner-Werden von P seinen Ausdruck finden, so, wie es der Fall ist. Nur Äther verhält sich normal als Endglied der Reihe H_2O –

[1]) Z. ph. Chem. **113, 1** (1924).

[2]) Tabelle aus Z. ph. Chem. **113, 1** (1924).

$CH_3OH - C_2H_5OH - (C_2H_5)_2O$; eine Annäherung von $P_{fl.}$ an $P_{gasf.}$ in aufsteigender Folge ist deutlich zu erkennen, was mit einem Rückgang der Assoziation identisch ist. Das kann nach L. Ebert jedenfalls nicht darin gesucht werden, daß das elektrische Moment mit vermehrter Substitution kleiner wird; denn speziell für diese homologe Reihe sind die P_o-Werte kaum voneinander verschieden. Der Erklärungsversuch Ebert's ist plausibel: Die kleinere Molekel des H_2O wird durch den Dipol besser ausgefüllt als die größere der organischen Molekel, kann somit ihre elektrischen Kräfte auf kürzeste Entfernungen wirksam machen; dagegen liegt bei der organischen Molekel der Dipol nicht frei; er wird umhüllt von den neutralen Atomen, die gewissermaßen Pufferwirkung ausüben.

Diese hier mitgeteilten Vorstellungen über die Vielfältigkeit der die Polarisation bedingenden Vorgänge innerhalb einer Molekel fanden ihre praktische Nutzanwendung zur Erklärung einer anderen physikalischen Erscheinung, der elektrischen Doppelbrechung. Das Gesetz, das Kerr aus seinen Versuchen ableiten konnte und das durch spätere genaue Messungen bestätigt worden ist, lautete:

$$\Delta = B \cdot l \cdot \mathfrak{E}^2$$

und besagt, daß ein ein elektrisches Feld von der Feldstärke $\mathfrak{E}$ senkrecht durchsetzender Lichtstrahl, dessen Polarisationsebene einen Winkel von 45^0 mit der Richtung des (homogenen) Feldes bildet, bei der Durchsetzung einer Flüssigkeitsschicht von der Länge l eine Aufspaltung in zwei zu einander senkrechte Komponenten erleidet (die eine normal, die andere parallel zum Feld polarisiert), die nach ihrem Austritt aus dem analysierenden Nicol im allgemeinen nicht mehr gleiche Phase besitzen. Der Phasenunterschied (gezählt in Bruchteilen der Wellenlänge) ist Δ. B ist die sog. Kerr'sche Konstante. Anschaulicher ist eine Darstellung, die aus obiger folgermaßen hervorgeht: Bezeichnet v_a die Geschwindigkeit der parallel zur Feldrichtung schwingenden Komponente des elektrischen Lichtvektors und v_o entsprechend die Geschwindigkeit der senkrecht zum Feld schwingenden Komponente, und sei v_o größer als v_a, dann kann man ausrechnen, um wieviel Sekunden schneller die o-Komponente eine Schicht von der Dicke 1 cm durchsetzt hat als die a-Komponente. Die Zeit beträgt $(\frac{1}{v_a} - \frac{1}{v_o})$ Sekunden. Wenn der a-Strahl gerade an die Grenzfläche zwischen der Flüssigkeit und der Luft angelangt ist, hat der o-Strahl in Luft bereits einen Weg von $(\frac{1}{v_a} - \frac{1}{v_o}) \cdot c$ cm zurückgelegt $= n_a - n_o$ cm (n = Brechungsindex). In Wellenlängen ausgedrückt ist dieser Weg $\frac{n_a - n_o}{\lambda}$ (λ = Wellenlänge des monochromatischen Lichtes in Luft.) Das ist aber nichts anderes als die Phasendifferenz der

beiden senkrecht zu einander polarisierten Strahlen, also

$$\frac{\Delta}{l} = \frac{n_a - n_o}{\lambda} = B \cdot \mathfrak{E}^2$$

und

$$n_a - n_o = B \cdot \mathfrak{E}^2 \cdot \lambda.$$

Durch Anlegen des Feldes erhält die Flüssigkeit die Eigenschaften eines einachsigen Kristalls, dessen optische Achse in der Richtung der Kraftlinien liegt. Man spricht von negativ einachsigen Kristallen, wenn die Differenz $n_a - n_o$ kleiner als 0 ist, sonst entsprechend von positiven. Das Vorzeichen der Doppelbrechung ist also das von B. Die Erfahrung zeigt, daß B sowohl positiv als auch negativ sein kann, wenngleich eine gewisse Vorliebe für positive Werte unverkennbar ist.

Sämtliche über den Kerr-Effekt aufgestellten Theorien lieferten die richtige quadratische Abhängigkeit von der Feldstärke, trotz der Verschiedenheit der Annahmen über das Zustandekommen. Nach W. Voigt sollte das elektrische Feld imstande sein, so auf die Elektronenschwingungen einzuwirken, daß parallel und normal zum Feld die Frequenz der Bewegung eine verschiedene wäre; die Wirkung des Feldes bestünde also in einer Aufspaltung von Spektrallinien[1]), die nach der Dispersionsformel der Elektronentheorie notwendig zu der Verschiedenheit der Brechungsindizes in den zwei ausgezeichneten Richtungen führen muß. Die Formel sei des besseren Verständnisses wegen angeführt:

$$n^2 = 1 + \frac{N_1 \cdot e^2}{\pi \cdot m_1 (\upsilon_1^2 - \upsilon^2)} + \frac{N_2 \cdot e^2}{\pi \cdot m_2 (\upsilon_2^2 - \upsilon^2)} + \dots$$

Hierin bedeutet N_1 die Zahl der schwingungsfähigen Gebilde von der Masse m_1 und der Eigenfrequenz υ_1 im cm^3, usw.; e die Elementarladung, υ die Frequenz des die Substanz passierenden Lichtes.

Wie ohne weiteres zu entnehmen ist, muß eine Änderung von $\upsilon_1, \upsilon_2 \dots$ im allgemeinen zu einer Änderung des Brechungsindex führen. Anderseits muß ein solcher Einfluß auch schon durch eine Änderung von $N_1, N_2 \dots$ allein möglich sein: Stellt man sich vor, die Molekel sei optisch anisotrop, d. h. sie besitze Eigenfrequenzen, die eine stets gleichbleibende Richtung bezüglich einer gedachten Molekelachse haben (auch ultra-rote Eigenfrequenzen, die gemäß der Dispersionsformel wegen ihrer Kleinheit keine optischen Wirkungen ausüben), so kann das Feld durch Drehung der Teilchen in eine bevorzugte Richtung diese Änderungen $N_1, N_2 \dots$ bewirken. Durchsetzt ein Lichtstrahl, und zwar polarisiert, die Substanz während der

[1]) Vgl. K. Herzfeld, Ann. d. Ph. **69**, 369 (1922).

Orientierung, so wird, gleichviel welchen Winkel die Fortpflanzungsrichtung des Lichtes mit den Kraftlinien bildet, der Brechungsindex ein anderer geworden sein, als ihn die Substanz im normalen Zustand besitzt. Aber auch je nach dem Winkel, den die Polarisationsebene mit den Kraftlinien bildet, wird der Brechungsindex verschieden sein. Der Grund für eine Orientierung müßte in der elektrischen Polarisierbarkeit der Molekel zu suchen sein, wobei sie sich so zu drehen strebt, daß die Richtung leichtester Polarisierbarkeit in die Richtung der Kraftlinien zu liegen kommt. Das ist der Grundgedanke der Langevin'schen Orientierungstheorie[1]). Sie hat eine Erweiterung erfahren durch Born[2]), der außerdem in der Dipolstruktur der Molekel die Ursache für die Orientierung erblickt. Nur diese beiden Theorien werden der Erfahrung gerecht, indem sie den Abfall der Kerr-Konstanten mit steigender Temperatur vorhersehen lassen. Die Theorie der gerichteten Dipole ergibt einen stärkeren Einfluß der Temperatur als die Langevin'sche, doch hat sich eine Entscheidung zugunsten einer der beiden bisher nicht treffen lassen. Das Vorzeichen der Doppelbrechung wird durch Langevin wie auch durch Born richtig gefunden, es kann sowohl positiv als auch negativ sein. Besitzt z. Beisp. eine optisch anisotrope Molekel zwei verschiedene Eigenfrequenzen, dann stellt sie sich so in die Feldrichtung ein, daß die Richtung größter Polarisierbarkeit (das ist Richtung kleinster Frequenz) parallel dazu wird; das hat aber zur Folge, daß ein Lichtstrahl, parallel zu den Kraftlinien schwingend, eine stärkere Brechung erfährt als der senkrecht dazu schwingende, mithin die Doppelbrechung positiv wird. Zum Verständnis der negativen Doppelbrechung braucht man sich nur vorzustellen, daß für die Orientierung der Molekeln nur solche Frequenzen in Betracht kommen, die weit im Ultrarot liegen (ν_i sehr klein) und nach der Dispersionsformel keinen wesentlichen Einfluß auf n haben. Die optisch „härtere" (nach K. Herzfeld) Achse kann dann sehr wohl in die Richtung der Kraftlinien zu liegen kommen, was einen kleineren Brechungsindex des extraordinären Strahles ergibt. Die Übertragung dieser Überlegungen auf Dipole als Richtung gebenden Faktor kann unverändert geschehen.

Kurz zusammengefaßt kann man also sagen: Die Voigt'sche Theorie, als einzige, die nicht eine Orientierung der Molekeln als Grundlage hatte, scheiterte an ihrer Unfähigkeit, den Temperatureinfluß auf die Doppelbrechung zu erklären. Die Orientierungshypothesen dagegen stehen mit der Erfahrung in Einklang, ihre

[1]) Le Radium, Bd. **7** (1910).

[2]) Ann. d. Phys. **55**, 177 (1918).

Grundannahmen sind anschaulich und zum Teil theoretisch gut fundiert.

Ist so der Zusammenhang zwischen der dielektrischen Polarisation und der elektrischen Doppelbrechung konstatiert, so muß es möglich sein, aus dem Kerr-Effekt Schlüsse zu ziehen auf die Größe von P_O bzw. P_A, P_J und P_R und umgekehrt. Will man das reichhaltige Material der Messungen zur Entscheidung der Frage heranziehen, wie weit für das Zustandekommen der elektrischen Doppelbrechung Dipolcharakter bzw. Radikalpolarisation in Frage kommt, so ergibt sich eine in der Natur der Sache liegende Schwierigkeit, weil zwar die Polarisation beträchtlich, der erzielte optische Effekt aber außerordentlich verschieden sein kann. Natürlich müssen die Kerr-Konstante der verschiedensten Stoffe erst vergleichbar gemacht worden sein. Definitionsgemäß ist diese Konstante die Doppelbrechung für die Feldstärke 1 und die Schichtdicke 1; durch Multiplikation mit dem Molekularvolumen $\frac{M}{d}$ bezieht man auf gleiche Anzahl Molekeln. Nur in solchen Fällen, wo nicht eine allzugroße Verschiedenheit der optischen Wirkung erwartet werden darf, wie bei Ortho-, Meta-, Paraxylol, konnte L. Ebert eine deutliche Parallelität zwischen P_O und P_A und dem molaren Kerr-Effekt feststellen. Bei sehr symmetrisch gebauten Molekeln, wie CCl_4, $C(NO_2)_4$, Benzol, Mesitylen, ist die Kerr-Konstante durchweg sehr klein, entsprechend auch die Orientierungspolarisation. Um etwa aus der ungewöhnlich hohen Kerr-Konstante von Nitrobenzol Rückschlüsse zu ziehen auf die zweifellos vorhandenen Dipole, müßte der spezifisch optische Effekt der Orientierung studiert werden können; denn es ist wohl denkbar, daß selbst bei vollkommenster Orientierung der optische Effekt sehr klein ist, was durch die Konfiguration der optisch wirksamen Resonatoren in der Molekel bedingt ist; es ist aber auch denkbar, daß bei nur mäßiger Orientierung ein starker optischer Effekt zutage tritt. Wege zu einer Lösung des Problems sind von K. Herzfeld[1]) kurz skizziert.

Obwohl man also von einer Lösung noch weit entfernt ist, wird man doch vermuten dürfen, daß eine extrem hohe Kerr-Konstante ihre Entstehung einer weitgehenden Parallelrichtung aller Molekeln verdankt, ohne Rücksicht auf den speziellen optischen Effekt, und dazu werden Stoffe mit bedeutend größeren Dipolmomenten, als man sie bisher hat bestimmen können, am ersten befähigt sein; es werden ausschließlich Stoffe sein mit hohem Molekulargewicht. Zwar nur ein einziger Fall aus der gesamten Literatur vermag diese Vermutung zu stützen, doch liegt es nur daran, daß die Methode zum Nachweis solcher enormen Dipolmomente erst im Entstehen begriffen

[1]) Handb. d. Physik. Berlin (1926), Bd. 22, S. 494.

ist und ihre Ausdehnung auf andere Körper noch nicht zur Anwendung gekommen ist. Aus der spezifischen Polarisation einer Auflösung von Sulfanilsäure in Wasser schätzt Ebert [1]) deren molare Orientierungspolarisation zu 3400 cm^3 [2]). Das ist der rund 60fache Wert von P_O des dampfförmigen Wassers, dessen Dipolnatur ja sicher erkannt ist. Sulfanilsäure gehört zur selben Klasse von Stoffen wie die Azoverbindungen, die als Indikatoren Verwendung finden, Stoffe, deren Eigenart in der Ampholytnatur begründet liegt.

Es war also zu hoffen, durch Anwendung der elektro-optischen Methode, eventuell in einer modifizierten Form, einen Beitrag zur Kenntnis der Ampholyte liefern zu können.

Es sei noch bemerkt, daß für die theoretische Behandlung der magneto-optischen Erscheinung, die schon äußerlich mit der elektrischen Doppelbrechung durch die Form des experimentell ermittelten Gesetzes Ähnlichkeit aufweist, nur ein Begriff zu ersetzen war, nämlich dielektrische Polarisation durch magnetische Polarisation. Die optischen Effekte sind hier wesentlich kleiner als im elektrischen Feld und zeigen auch nicht die große Verschiedenheit untereinander.

---

[1]) Z. f. ph. Ch. **122,** 37 (1926).

[2]) Der angegebene Wert scheint durch fehlerhafte Berechnung zu hoch ausgefallen zu sein.

IV. Meßmethode.

1. Doppelbrechung und Dichroismus.

Wie aus dem II. Kapitel zu entnehmen ist, sind Zwitterionen der Azoindikatoren stets an wässerige Lösungen gebunden mit einem Mindestzusatz von Säure, um die Basendissoziation zur Entfaltung zu bringen. Der Umstand, daß man es mit Lösungen beträchtlicher Leitfähigkeit zu tun hat, muß für die Messung des Kerr-Effektes erschwerend sein, muß sogar in solchen Fällen, wo der Kerr-Effekt klein ist, die Messung überhaupt illusorisch machen. Zwar soll nach der Angabe von R. Leiser [1]) die von ihm vervollkommnete Methode nach Des Coudres, weil sie mit Wechselspannungen hoher Frequenz zu arbeiten gestattet, erlauben, die Doppelbrechung an ziemlich gut leitenden Flüssigkeiten, wie gewöhnliches Wasser (gemeint ist wohl ohne besondere Vorsicht destilliertes Wasser), noch zu messen. Um in einer Lösung eines Ampholyten in Wasser mit einer ausreichenden Menge Zwitterionen rechnen zu können, darf die Säurekonzentration nicht zu klein sein. Nach den Angaben des II. Kapitels empfiehlt es sich speziell für Helianthin, das als Typus eines Zwitterionen-Bildners bei allen Versuchen angewandt worden ist, nicht unter die Säurestufe 3 herunterzugehen, weil dann die Pufferungskapazität zu klein wird, die Säurestufe leicht merkliche Änderungen erfahren kann, wodurch der Zwitterionengehalt ebenfalls wesentlich geändert wird. Nicht so sehr der Umstand großer Leitfähigkeit ist es, der die Messung der Kerr-Konstanten zur Unmöglichkeit machen kann, als vielmehr die Tatsache, daß die Menge gelösten Helianthins außerordentlich klein ist (die Löslichkeit von Helianthin in Säure der Stufe 3 beträgt $3{,}8 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter). Nimmt man z. B. an, die Dichte des flüssigen Helianthins sei 3 (die Willkürlichkeit tut der Überlegung keinen Abbruch) und das 100fache des Verhältnisses der Kerr-Konstanten von Helianthin und der Normalsubstanz CS_2, nämlich $K = 100 \cdot \frac{B}{B_o}$ (in der Literatur so üblich) sei 10^{-7} (schwach doppelbrechende Substanzen besitzen Werte, die zwischen 1 und 100 liegen), dann kann man die Wirkung einer sauren gesättigten Helianthinlösung der Stufe 3 abschätzen. In 1 cm^3

[1]) Abh. der Dtsch. Bunsenges. Nr. 4.

von der Dichte 3 sind rund 10^{-2} Mol, die obige Konstante $K = 10^7$ haben sollen; $3{,}8 \cdot 10^{-8}$ Mol, das ist die in einem cm^3 Lösung enthaltene Menge, besäße dann eine Kerr-Konstante etwa von der Größe 40. Diese muß als sehr mäßig angesprochen werden und bedarf zu ihrer Auffindung bereits kräftiger Felder. Natürlich ist die Annahme einer Konstanten $K = 10^7$ und einer Dichte 3 zunächst willkürlich, sie können ebensogut kleiner als auch erheblich größer sein. Das Beispiel sollte nur darlegen, daß es in gewissen Fällen schwierig sein würde, überhaupt noch eine Wirkung nachzuweisen. Daß die elektrische Doppelbrechung des Lösungsmittels abgerechnet werden muß, ist selbstverständlich.

Im Grundgedanken einfacher ist eine Methode, die nur die reine optische Wirkung des gelösten Stoffes zur Geltung kommen läßt; sie soll daher auf ihre Brauchbarkeit hin untersucht werden. Nach der Dispersionsformel der Elektronentheorie hängen Absorption und Brechungsindex einer Substanz eng miteinander zusammen. Die Änderung des Brechungsindex kann nach den Ausführungen des III. Kapitels verschiedene Ursachen haben; man erkannte diese schließlich im Falle der elektrischen Doppelbrechung in einer Veränderung der Stärke der Absorption für eine bestimmte Schwingungsrichtung polarisierten Lichtes durch Parallelrichtung der optisch anisotropen Molekeln. Es muß demnach gleichgültig sein, ob man die elektrische Doppelbrechung mißt, oder ob man die Messung der Farbänderung bezw. die Messung des Unterschiedes der Absorptionen in zwei zueinander senkrechten Richtungen zur Grundlage der Methode macht. Jede der genannten Methoden muß zum Nachweis einer erzwungenen Anisotropie geeignet sein. Doppelbrechung und Dichroismus sind ursächlich miteinander verknüpft; das ist von H. Zocher[1]) an etwa 200 künstlich anisotrop gemachten kolloiden Farbstoffen bestätigt worden, indem er Farbstofflösungen auf Glasplatten eintrocknen ließ und in ganz bestimmter Richtung polierte. Man stoße sich nicht daran, daß die Gesetzmäßigkeit am kolloiden Verteilungszustand vorgenommen wurde – das hat andere Gründe –, zwischen dem kolloiden und dem molekulardispersen Zustand bestehen nur graduelle Unterschiede. Das resultierende Gesetz war die Bestätigung und Erweiterung der Regel von Babinet, die besagt, daß der stärker absorbierte Strahl eines doppelbrechenden farbigen Kristalles auch der stärker gebrochene Strahl ist, wenn man die Messung der Doppelbrechung auf der langwelligeren Seite des Absorptionsmaximums vornimmt. Positiver Dichroismus ist dann gleichbedeutend mit positiver Doppelbrechung.

[1]) Naturw. **13**, 1015 (1925).

Die Messung des Dichroismus wird in bequemer Weise mit dem Babinet'schen Kompensator vorgenommen: Monochromatisches Licht, das im Winkel von 45° zu der Richtung der Kraftlinien polarisiert ist, kann man sich zerlegt denken in zwei senkrecht aufeinander stehende Komponenten, die eine parallel, die andere senkrecht zu den Kraftlinien polarisiert von gleicher Schwingungsweite. Beim Durchgang durch das anisotrope Medium werden die Komponenten in ungleichem Maße geschwächt. Nach Kompensation des Gangunterschiedes entsteht zwar wieder linear polarisiertes Licht, das aber nicht mehr durch den zum Polarisator senkrecht stehenden Analysator ausgelöscht werden kann, sondern es ist eine Drehung des Analysators notwendig geworden; dieser Drehungswinkel ist ein Maß für die ungleiche Schwächung der Komponenten. Man kann das Verhältnis der Intensitäten der beiden aus dem Medium austretenden Komponenten berechnen. Weigert[1]) beschreibt eine auf dieser Grundlage beruhende Methode, die gestattet, noch ein Intensitätsverhältnis von 1,0007 festzustellen. Die Methode ist gebunden an die Fortpflanzungsrichtung des Lichtes, die am besten einen Winkel von 90° mit den elektrischen Kraftlinien bildet, im allgemeinsten Falle aber wenigstens einen von Null verschiedenen Winkel. Nach der Formel $J = J_0 \cdot 10^{-E}$, worin J_0 die Intensität des Lichtes vor Eintritt, J die Intensität nach Austritt aus dem Medium, E den Absorptionskoeffizienten bedeuten, berechnet man die Differenz $E_1 - E_2$ zu 0,0003, falls $\frac{J_1}{J_2} = 1{,}0007$ (es bedeute E_1 den Absorptionskoeffizienten der Flüssigkeitsschicht beliebiger Konzentration und Dicke ohne elektrisches Feld, E_2 den Absorptionskoeffizienten bei denselben Bedingungen, aber unter Einfluß des elektrischen Feldes). Die Genauigkeit der Methode muß als sehr hoch angesehen werden.

2. Aufladung eines Quadrantelektrometers.

Neuerdings erfreuen sich Absorptionsmessungen mittels Elektrometers und lichtempfindlicher Alkalizelle wachsender Anerkennung; das liegt an ihrer großen Empfindlichkeit und der Anpassungsfähigkeit an die verschiedensten Zwecke. Will man große Extinktionen messen, so bedient man sich vorteilhaft der sog. Kompensationsmethode[2]); handelt es sich aber um die Messung sehr kleiner Extinktionsunterschiede, wie es in dieser Arbeit stets der Fall war, so kommt besonders die „Auflademethode" in Frage: Von einer

[1]) Ann. d. Ph. **63**, 701 (1920).
[2]) Z. ph. Ch. **96**, 214 (1920).

konstanten Lichtquelle (siehe Figur 1) fallen Strahlen auf die lichtempfindliche Alkalizelle, deren Alkalibelegung mit dem negativen Pol einer Akkumulatorenbatterie von 150 Volt in Verbindung steht.

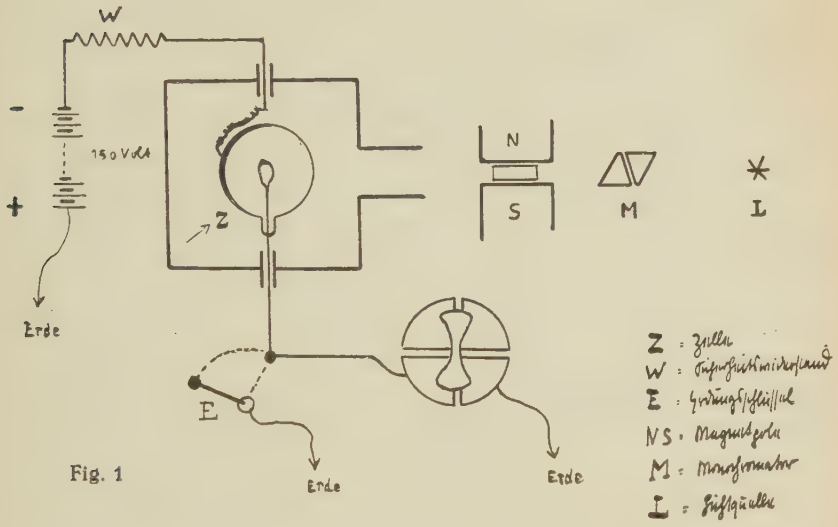


Fig. 1

Dadurch werden Elektronen aus dem Metall freigemacht und von einer isoliert in die Zelle eingeführten Platinöse wegen des bestehenden Potentialunterschiedes von 150 Volt aufgefangen und von da weiter geleitet zu dem einen Quadrantenpaar eines Quadrantelektrometers. Die Aufladung bewirkt eine Drehung eines kleinen Spiegels, der an einem Torsionsfaden aufgehängt ist. Die Drehung wurde sichtbar gemacht, indem der gerade Faden einer 6 Volt-Glühlampe auf dem Umweg über den Spiegel auf einer Skala abgebildet wurde. Die Ausschläge des Lichtzeigers sind proportional der auf der Quadrantschachtel sitzenden Elektrizitätsmenge. Die von dem auftreffenden Licht freigemachte Elektrizitätsmenge ist proportional der Intensität des Lichtes und der Zeit

$$E = k \cdot J \cdot t$$

(t in Sekunden). Hat sich die Intensität des aus dem Glastrog austretenden Lichtes geändert infolge der Veränderung der Absorptionsfähigkeit des Mediums, so gilt die Gleichung

$$E_1 = k \cdot J_1 \cdot t_1,$$

wo J_1 die neue Intensität bedeutet. Beobachtet man gleiche Aus-

schläge auf der Skala, ist also $E = E_1$, dann gilt auch

$$\frac{J}{J_1} = \frac{t_1}{t}.$$

In Worten: Belädt man das Elektrometer mit einer und derselben Elektrizitätsmenge, dann verhalten sich die Lichtintensitäten umgekehrt wie die Aufladezeiten.

Die Messung geht so vonstatten: Das Quadrantenpaar, das die Elektrizität aufnehmen soll, wird zuerst auf das Potential der Erde gebracht (das andere ist dauernd geerdet), dann die Verbindung mit der Erde unterbrochen. Der Lichtzeiger muß dabei völlig ruhig bleiben; seine Stellung wird notiert. Jetzt wird ein Verschluß, der sich am besten zwischen Absorptionstrog und Lichtquelle befindet, geöffnet und eine Stoppuhr in Bewegung gesetzt; der Lichtzeiger wandert stetig; passiert er gerade eine vorgegebene Marke, wird gestoppt und die Auflagezeit notiert. Die Flüssigkeit im Trog wird nun durch ein Magnetfeld oder ein elektrisches Feld in einen Zwangszustand versetzt; die anschließende Absorptionsmessung wird gerade so ausgeführt wie eben beschrieben.

Man hat es in der Hand, die Aufladezeit des Elektrometers in weiten Grenzen zu variieren durch Änderung der Intensität des einfallenden Lichtes. Eine Aufladezeit von ungefähr 100 Sekunden bei einer am Lichtzeiger auf der Skala durchlaufenen Strecke von etwa 30 cm erwies sich als günstig.

Zu der Apparatur ist noch folgendes zu sagen: Es ist Grundbedingung für ein sicheres Arbeiten mit dieser Anordnung, daß alle stromführenden Teile vollkommenen elektrostatischen Schutz besitzen. Elektrometer und Zelle befanden sich in geerdeten Blechkästen. Alle Zuleitungen wurden durch 3 cm weite Messingröhren geführt, der Draht im Innern durch Schwefelzylinder gestützt, sodaß eine Berührung mit der Rohrwandung ausgeschlossen war. Alle Verzweigungsstellen waren sorgfältig verkapselt. Der Erdungsschlüssel konnte elektromagnetisch betätigt werden. Durch den durchbohrten Deckel eines Metallgehäuses führte ein enges Metallröhrchen, das als Führung diente für einen Kupferdraht, der durch Hebelwirkung die Verbindung mit einem Quecksilberkontakt herzustellen und zu unterbrechen erlaubte. Der Kupferdraht war dauernd geerdet. Der Quecksilberkontakt, in den die Zuleitungen von Zelle und Elektrometer mündeten, war durch eingegossenen Schwefel gegen den Boden des Gehäuses isoliert. Die Luft in den Schutzkästen von Zelle und Elektrometer wurde durch $CaCl_2$ trocken gehalten.

Unmittelbar nach Fertigstellung der Apparatur war diese jedoch noch nicht betriebsfähig, da sich das Elektrometer bei aufgehobener Erdung selbsttätig auflud; erst nach mehreren Tagen verschwand diese Erscheinung; dies konnte öfter festgestellt werden. Der Grund ist vielleicht darin zu suchen, daß Schwefel bei dem Erstarrungsvorgang irgendwie elektrisch polarisiert worden ist und dadurch in dem als Kondensator wirkenden Quecksilberkontakt eine gewisse Menge entgegengesetzter Elektrizität festgehalten wird, die erst allmählich, infolge Rückganges der Polarisation, frei wird und auf den Quadranten gelangt. Man hat es wohl mit der an Kondensatoren bekannten Erscheinung des elektrischen Rückstandes zu tun.

Trotz des vorzüglichen elektrostatischen Schutzes sämtlicher Teile der Apparatur und trotz der vollkommenen Erdung der Metallhüllen konnte noch eine Erscheinung beobachtet werden, die verdient mitgeteilt zu werden: War die Nullstellung des Elektrometerspiegels bei aufgehobener Erdung zeitlich einigermaßen konstant, so änderte sich dies gründlich, wenn der zu den Versuchen verwandte Elektromagnet mit Strom gespeist wurde. In Fig. 2 ist der Zeitraum zwischen Einschalten und Ausschalten des Stromes durch Schraffierung kenntlich gemacht.

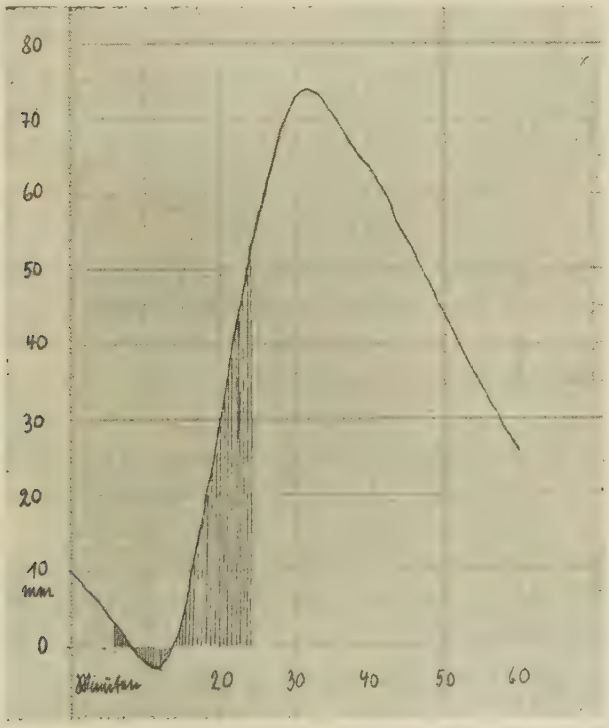


Fig. 2

Als Abszisse ist aufgetragen die Zeit in Minuten, als Ordinate der Abstand des Lichtzeigers von der Nullstellung in mm. Zur Zeit Null besaß das Elektrometer ein Potential, das einen Ausschlag von 10 mm bewirkte. Infolge der unvermeidlichen Isolationsfehler fällt die Spannung langsam ab, wird Null und kehrt sogar ihr Vorzeichen um (Inkonstanz des Nullpunktes wird bei elektrostatischen Versuchen stets beobachtet). Nach 6 Minuten wird die Stromquelle zum Magneten eingeschaltet; der Spannungsabfall bleibt konstant, bis nach weiteren 6 Minuten der Umkehrpunkt erreicht ist. Dann lädt sich das Elektrometer rasch auf. Nach 24 Minuten wurde der Magnet ausgeschaltet; trotzdem lädt sich das Elektrometer noch weiter auf. Nach 32 Minuten, also 8 Minuten später, ist der Höhepunkt erreicht, und nun beginnt sich wieder der normale, durch Isolationsfehler bedingte Abfall der Spannung bemerkbar zu machen. Die Form der Kurve läßt auf sog. „Kriechströme" schließen. Sie verschwanden, als Magnet und Widerstände auf Ebonitscheiben gestellt worden waren.

Der abfallende Kurvenast ist in seinem Verlauf gradlinig, er ist, wie schon gesagt, durch die Isolationsfehler bedingt. Da einem Millimeter Ausschlag (nach den Ergebnissen von Eichungsversuchen) eine Spannung von ca. 1,2 Millivolt entspricht, so berechnet sich der Spannungsabfall zu 2,3 Millivolt pro Minute. Eine solche Isolation muß als gut bezeichnet werden.

Zur Abschätzung der Leistungsfähigkeit der Methode geht man von dem Lambert'schen Gesetz aus:

$$J_1 = J_0 \cdot 10^{-E_1}$$

und

$$J_2 = J_0 \cdot 10^{-E_2}$$

seien die Intensitäten der aus dem Absorptionsgefäß austretenden Strahlung, wobei J_1 die ohne Kraftfeld beobachtete, J_2 die während des Bestehens eines Kraftfeldes beobachtete Lichtintensität bedeuten. Dafür kann man schreiben:

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{10^{-E_1}}{10^{-E_2}} = 10^{-(E_1 - E_2)}$$

$$(E_1 - E_2) = 0{,}43 \cdot \ln \frac{t_1}{t_2} \cdot$$

$(E_1 - E_2)$ wird fehlerhaft durch ungenaue Bestimmung der Aufladezeiten. Ursache sind die Inkonstanz der Lichtquelle und Ermüdungserscheinungen der Zelle; die subjektiven Ablesefehler sind gering.

$$\Delta (E_1 - E_2) = 0{,}43 \cdot \left(\frac{\Delta t_1}{t_1} - \frac{\Delta t_2}{t_2} \right) \cdot$$

Ist z. Beisp. die Aufladezeit t_1 zu klein gefunden worden um 1% und t_2 zu groß um 1%, dann ist $(E_1 - E_2)$ fehlerhaft um $\Delta (E_1 - E_2) = 0{,}43 \cdot \frac{2}{100} = 0{,}0086$; bei 4‰ Fehler wird $(E_1 - E_2)$ fehlerhaft um 0,0034. In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse garnicht so ungünstig, wie angenommen wurde, denn es konnte an zahlreichen Messungen beobachtet werden, daß die Fehler mehr oder weniger in einer Richtung liegen und auch die Grenze von 4‰ bei geeigneten Lösungen leicht unterschritten werden kann. Trotzdem dürfte aber die Genauigkeit der Methode von Weigert nicht erreicht werden können (0,0003! allerdings auch nur in besonders günstigen Fällen, siehe Weigert, „Optische Methode der Chemie", S. 486, Leipzig 1927).

Eine Messung an Kristallviolett möge die Brauchbarkeit der beschriebenen Methode anschaulich machen. Als Lichtquelle diente eine 6Volt-Glühlampe. Die Fortpflanzungsrichtung des Lichtstrahles war parallel zu den magnetischen Kraftlinien. Die Wicklung des Magneten*) wurde in diesem wie allen folgenden Versuchen von einer Stromstärke von 5 A durchflossen. Die Feldstärke wurde wegen des orientierenden Charakters der Arbeit nicht eigens bestimmt; sie betrug nach den Angaben des Physikalischen Instituts unter der genannten Bedingung etwa 6 bis 7000 Gauß. Die Aufladezeiten werden stets in Sekunden angegeben.

1. Versuch:

Magnet	
ausgeschaltet	eingeschaltet
1) 84,4"	3) 81,6"
2) 83,4	4) 81,8
5) 82,0	7) 82,1
6) 82,2	8) 81,6
9) 82,0	–
10) 81,8	–

Die ersten beiden Messungen des 1. Versuches weichen stark ab von den übrigen, da sich die Zelle noch nicht „eingespielt" hatte, eine stets beobachtete Erscheinung. Die Versuche gestatten nicht, den Schluß zu ziehen, daß eine Einwirkung des Magnetfeldes vorhanden ist.

*) Der Elektromagnet wurde durch Herrn Prof. Schaefer aus der Sammlung des Physikalischen Instituts zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle Dank gesagt wird.

V. Experimentelle Ergebnisse.

1. Untersuchung molekulardisperser Systeme (zwitterionhaltiger Lösungen) im magnetischen und im elektrischen Feld.

Der Zusammenhang zwischen Kerr-Konstante und dielektrischer Polarisation wurde in Kapitel III eingehend besprochen und in Kapitel IV auf die Schwierigkeiten des Nachweises größerer Dipole von Ampholyten hingewiesen. Die beträchtliche Leitfähigkeit von Ampholytlösungen muß bei allen diesen Versuchen erschwerend ins Gewicht fallen. Die Untersuchungen im magnetischen Feld sind vollkommen frei von diesem Übelstand, wenngleich die Beziehung zwischen elektrischem Dipolmoment, magnetischer Polarisation der Molekel und der aus beiden Einflüssen sich ergebenden Richtwirkung ungleich verwickelter wird. Daß eine Beziehung zwischen dem Dipolmoment und der paramagnetischen Eigenschaft einer Molekel besteht, ist anzunehmen; hat man sich doch nach der erweiterten Weber'schen Theorie vom Para- und Diamagnetismus vorzustellen, daß eine Molekel dann ein magnetisches Moment besitzt, also paramagnetisch ist, wenn die Summe aller durch die Elektronenumläufe erzeugten Momente einen endlichen Wert besitzt. Die Elektronenumläufe haben nämlich dieselbe Wirkung wie Drahtschlingen, in denen ein Strom fließt, sie bilden ein magnetisches Blatt. Dabei wird angenommen, daß die Bahnen mit der Molekel starr verbunden sind. Diamagnetisch wären solche Molekeln, bei denen die Anordnung der Elektronenbahnen eine solche Symmetrie besitzt, daß das magnetische Moment Null herauskommt. Bei Einschalten des Magnetfeldes werden Induktionsströme erzeugt, die alle eine und dieselbe Richtung haben und die Elektronenströme je nach der Umlaufsrichtung verstärken oder schwächen; auf die einzelnen bewegten Elektronen übertragen, heißt das eine Beschleunigung oder Verzögerung der Elektronengeschwindigkeit. Die Richtung des Induktionsstromes ist nach dem Energieprinzip so, daß das erregende Feld geschwächt wird; die Permeabilität wird kleiner. Die Vergrößerung der Permeabilität durch paramagnetische Stoffe kommt dadurch

zustande, daß die permanenten Molekularmagnete sich in die Richtung des Kraftfeldes stellen; zur magnetischen Feldstärke des äußeren Feldes kommt jetzt noch das durch die Elektronenumläufe erzeugte Feld hinzu. Es sei beiläufig bemerkt, daß der durch Induktion hervorgerufene Diamagnetismus bei allen Stoffen vorhanden sein muß und in bestimmten Fällen den Paramagnetismus aufwiegen kann, wodurch die Molekel ihre Fähigkeit, sich im Magnetfelde zu richten, einbüßt.

Im Sinne dieser Darlegung ist die magnetische Doppelbrechung von Cotton und Mouton zu verstehen; es sollte wohl Parallelismus zwischen magnetischer Permeabilität und Cotton-Effekt vorhanden sein. Inwieweit indessen eine bestimmte Elektronengruppierung für die Größe des Paramagnetismus günstig ist, läßt sich schwer entscheiden.

Man kann noch an eine zweite Möglichkeit der Orientierung eines Dipols im magnetischen Felde denken, fußend auf der Tatsache, daß ein Elektron, das eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zum magnetischen Feld besitzt, aus seiner geradlinigen Bahn abgelenkt wird. Ein Dipol würde dadurch eine Drehwirkung erfahren, die ihn so zu drehen sucht, daß seine Achse senkrecht auf der Ebene steht, die bestimmt ist durch die Richtung der Kraftlinien und die Bewegungsrichtung der Dipolmolekel. Ob die Brown'sche Molekularbewegung groß genug ist, um die notwendige Geschwindigkeitskomponente senkrecht zum Feld zu liefern, bedarf einer besonderen theoretischen Überlegung.

Untersuchung von Helianthin im magnetischen Feld.

Im folgenden werden einige optische Messungen an Helianthin im Magnetfeld mitgeteilt. Die Beobachtungsrichtung war stets parallel zum Magnetfeld. Die Wellenlänge des benutzten Lichtes war $\lambda = 546\ m\mu$. An dieser Stelle absorbiert die „rote Form" (Zwitterionenform) des Helianthins sehr stark, die „gelbe Form" sehr schwach.

2. Versuch: Helianthin in $\frac{n}{10}$ H Cl; $\lambda = 546$ mμ

Magnet ausgeschaltet	Magnet eingeschaltet	Bemerkungen
1) 75,0"	5) 74,4"	Durchmesser des Gefäßes 1 cm
2) 75,4	6) 75,2	
3) 75,0	7) 74,6	Lösung halbgesättigt
4) 75,0	8) 74,6	
	9) 74,6	
10) 75,0	13) 74,6	
11) 75,2	14) 74,6	
12) 75,0	–	
15) 74,9		
16) 74,8		

Obwohl die Aufladezeiten bei eingeschaltetem Magneten fast durchweg absolut kleiner sind, dürfte eine Entscheidung, ob eine Einwirkung stattgefunden hat, schwer fallen.

3. Versuch: Helianthin in $\frac{n}{10}$ H Cl; $\lambda = 436$ mμ

Magnet ausgeschaltet	Magnet eingeschaltet	Bemerkungen
1) 48,4"	3) 49,0"	entsprechend 2
2) 49,0	4) 49,4	
	5) 49,7	
6) 48,8	10) 49,8	
7) 49,6	11) 49,8	
8) 49,8	12) 50,2	
9) 49,7		
13) 50,6	17) 50,4	
14) 50,4	18) 50,6	
15) 50,8		
16) 50,6		

4.Versuch: Helianthin in $\frac{n}{10}$ H Cl; $\lambda = 436 + 405$ mμ

Magnet ausgeschaltet	Magnet eingeschaltet	Bemerkungen
1) 69,0"	5) 70,0"	Lösung fast gesättigt
2) 69,8	6) 71,0	
3) 70,3	7) 70,7	
4) 70,5	8) 71,0	
9) 71,5	14) 72,0	
10) 72,2	15) 72,4	
11) 72,0		
12) 72,8		
13) 72,8		
16) 73,2	18) 74,8	
17) 73,6	19) 74,0	

In dem Versuche 5 wurde die Stärke des Magnetfeldes verbessert durch Annäherung der Pole bis auf 4 mm Abstand. Das Absorptionsgefäß hatte eine innere Weite von 2 mm.

5.Versuch: Helianthin in $\frac{n}{10}$ HCl, bei 20° gesättigt; $\lambda = 546$ mμ

Magnet ausgeschaltet	Magnet eingeschaltet	Bemerkungen
1) 178,4"	2) 178,6"	–
	3) 180,6	
4) 180,0	–	

Versuch 5 dürfte den Schluß gestatten, daß keinerlei optische Veränderung zu verzeichnen ist. Günstig ist die sehr große Aufladezeit von 3 Minuten, die kleinere Unterschiede sicher erkennen ließe. Hier sind übrigens die Aufladezeiten bei eingeschaltetem Magneten größer als ohne Feld; in Versuch 2 war es unter den gleichen Bedingungen gerade umgekehrt. Wollte man den kleinen Differenzen des Versuches 5 Realität beimessen, so käme man in Konflikt mit den Ergebnissen des Versuches 2.

Der Natur der Sache gemäß mußte das Hauptaugenmerk darauf gerichtet sein, alle mit der großen Leitfähigkeit verbundenen Sekundärerscheinungen möglichst auszuschalten. Es ist zu nennen die Stromwärme, die in zweierlei Hinsicht schädlich ist: Einmal verändert sie die Dichte der Flüssigkeit und damit die Konzentration des Helianthins und täuscht so einen durch das Feld bedingten optischen Effekt vor; anderseits wirkt die Temperaturerhöhung direkt auf die Gleichgewichtslage zwischen den roten und gelben Formen des Indikators ein in dem Sinne, daß Steigerung der Temperatur das Gleichgewicht zugunsten der gelben Formen verschiebt. Das heißt also, daß bei Benutzung des grünen Quecksilberlichtes der Wellenlänge $\lambda = 546$ mμ die Lösung durchlässiger wird. Schließlich wird der Indikator durch Reduktion oder Oxydation zerstört, und da die Elektrolysenprodukte ungefärbt sind, wird die Durchlässigkeit größer. Man muß deshalb dafür sorgen, daß die Stromwärme so klein als möglich gemacht wird, was aber nicht auf Kosten der elektrischen Feldstärke geschehen darf, diese muß im Gegenteil so groß als möglich gemacht werden. Die Berücksichtigung dieser Dinge führte zur Konstruktion eines besonderen Absorptionsgefäßes, das jetzt beschrieben werden soll. Die Figur 3 stellt das Gefäß im Grundriß dar.

Fig. 3.

Das Gefäß ist durch zwei Tonplatten in drei Räume aufgeteilt, in einen Kathoden-, einen Anodenraum und in einen mittleren, den eigentlichen Absorptionstrog. Ein Hartgummiklotz ist in der Mitte des Gefäßes dicht eingekittet; er besitzt zwei senkrecht zueinander stehende Durchbohrungen; die eine hat rechteckigen Querschnitt von $0{,}25 \times 0{,}5$ cm^2, ist 1,3 cm lang und nimmt die Flüssigkeit auf; die andere ist durch zwei Glasfenster von dem rechteckigen Kanal getrennt und läßt das Licht durch, das zur Beobachtung auf die Zelle

fällt. Die durchstrahlte Flüssigkeitsschicht ist 0,5 cm dick. Der Widerstand berechnete sich unter Zugrundelegung der Leitfähigkeit von $\frac{n}{1000}$ H_2SO_4 zu etwa 30000 Ohm. Legte man eine Spannung von 220 Volt an die mit Plus und Minus bezeichneten Punkte, dann beobachtete man an den Enden des Kanals eine Spannung von ca. 80 Volt; die Feldstärke im Kanal betrug also 80/1,3 Volt/cm. Um die unter diesen Bedingungen noch verbleibende mäßige Stromwärme zu beseitigen, konnte der enge Kanal, sowie auch jeder Elektrodenraum für sich mit neuer Flüssigkeit durchströmt werden, die aus einem großen Vorratsgefäß mit kontrollierbarer Geschwindigkeit herabfloß. Die gekrümmten Pfeile zeigen die Strömungsrichtung im Kanal an, der Kathode zu; es sollte dadurch das Herandiffundieren der ungefärbten Reduktionsprodukte verhindert werden. Durch eine Saugpumpe wurde der Überschuß an Flüssigkeit weggenommen.

Die folgenden Versuche wurden mit Helianthin in $\frac{n}{1000}$ H_2SO_4 vorgenommen unter den verschiedensten Bedingungen, um die erwähnten, einzelnen Einflüsse kennen zu lernen und in ihrer Größe gegeneinander abzuwägen. Die Lösungen waren fast gesättigt, Wellenlänge stets $\lambda = 546$ mμ.

6. Versuch:

	Elektr. Gleichfeld (220 Volt) ausgeschaltet	eingeschaltet	Bemerkungen
Spülung nur im Absorptionsraum (siehe Figur 3).	1) 71,9"	3) 64,8"	Die Änderung der Aufladezeit zwisch. Messung 2) und 3) beträgt 9,7 %.
	2) 71,4	4) 65,0	
		5) 66,0	
	6) 76,0	8) 66,4	
	7) 73,6	9) 67,0	
	10) 77,3	12) 67,8	
	11) 75,4	13) 68,8	
	14) 80,0	16) 70,3	
	15) 78,6	17) 69,2	

7. Versuch:

	Elektrisches Gleichfeld ausgeschaltet	eingeschaltet	Bemerkungen
Spülung in sämtlichen Räumen, sehr starke im Absorptionsraum.	1) 49,6"	3) 48,4"	Die Änderung der Aufladezeit zwisch. Messung 2) und 3) ist 2,6 %.
	2) 49,6	4) 48,0	
		5) 48,2	
	6) 49,2	9) 48,8	
	7) 49,8	10) 48,2	
	8) 49,4	11) 48,4	
	12) 48,8		
	13) 48,4		
	14) 49,8		
	15) 49,8		

8. Versuch:	Elektrisches Gleichfeld ausgeschaltet	eingeschaltet	Bemerkungen
Starke Spülung in den Elektrodenräumen (ca. 2 ccm pro Sek.), schwache im Absorptionsraum (ca. 0,3 ccm pro Sek.)	1) 24,4"	3) 23,2"	Die Änderung der Aufladezeit zwisch. Messung 2) und 3) beträgt ca. 5%.
	2) 24,4	4) 22,2	
		5) 22,5	
	6) 24,7	8) 24,4	
	7) 25,0	9) 23,8	
		10) 23,4	
	11) 24,2		
	12) 25,2		

Die Bevorzugung der Anfangswerte ist berechtigt und sogar notwendig, da nur im Anfang die Bedingungen rein sind; die darauf folgenden Messungen leiden an dem Übelstand, daß sich die Lösung durch Elektrolyse geändert hat. In den 3 Versuchen werden die prozentischen Änderungen miteinander verglichen. Über die Berechtigung dieser Betrachtungsweise gibt eine einfache Rechnung Aufschluß: Es ist

$$\frac{t_1 - t_2}{t_1} = \frac{10^{\Delta E} - 1}{10^{\Delta E}},$$

die relative Änderung der Aufladezeit, nur abhängig von ΔE, also insbesondere unabhängig von speziellen Werten von J_0.

Wie aus dem Vergleich der drei Versuche miteinander hervorgeht, hat eine starke Spülung im Absorptionsraum eine beträchtliche Herabsetzung der prozentischen Änderung zur Folge, während, bei sonst ähnlichen Bedingungen (gleiche Spülung im Absorptionsraum), starke Spülung in den Elektrodenräumen nicht so sehr auf die prozentische Änderung der Aufladezeit einwirkt (von 9,7% auf 5%).

Die in Versuch 7 trotz starker Spülung des Absorptionsraumes noch verbleibende Änderung in der Aufladezeit von 2,6% mag zum Teil ihre Ursache haben in der Verschiebung der Halbwertstufe des Indikators mit der Temperatur, andererseits in der Unvollkommenheit der Spülung. In den folgenden Versuchen wurden diese Einflüsse weiter studiert: Die Flüssigkeit, die aus einem Behälter von 6 Liter Inhalt dem Trog zuströmte, konnte elektrisch geheizt werden. Die Temperatur im Innern des engen Kanales wurde mit einer Thermokombination Konstantan/Eisen gemessen. Der stationäre Zustand der Temperatur bei der Erwärmung durch Elektrolyse stellte sich etwa nach 5 Minuten ein, wenn nicht gespült wurde. Es wurde zunächst der Temperatureinfluß auf die Aufladezeit gesondert vom elektrischen Feld festgestellt, und dann untersucht, ob für das elektrische Feld nach Abzug des reinen Temperatureffektes noch ein Restbetrag übrig blieb.

9.Versuch:

	Elektrisches Gleichfeld ausgeschaltet	eingeschaltet	
Strömungsgeschwindigkeit im Absorptionsraum 0,2 ccm/Sekunde	1) 117,7" bei 18° Cels.		
	2) 116,6 bei einer um 3,5° höher. Temp.		
	3) 120,2" bei 18° Cels.	4) 118,5"	Temperatur-Erhöhung 0,2° Cels.
		5) 118,0	
		6) 118,4	

Man erkennt, daß der Temperatureinfluß nur gering ist, der wesentlichste Beitrag zur Änderung der Aufladezeit also durch das elektrische Feld geliefert wird. Es bleibt nur noch zu entscheiden, ob der Effekt der gesuchte, reine elektrische Effekt ist, oder ob er zum Teil oder ganz vorgetäuscht ist durch die Verunreinigung der Flüssigkeit mit Elektrolysenprodukten.

Da der Temperatureinfluß nun bekannt ist, braucht die schädliche Stromwärme nicht mehr entfernt zu werden. Der Absorptionsraum wurde nicht gespült, sondern nur die Elektrodenräume. Die Flüssigkeit im Kanal erhitzte sich durch die Stromwärme bis zu einer um 2,3° C über Zimmertemperatur liegenden; dieses war der stationäre Endzustand.

10.Versuch:

	Elektrisches Gleichfeld ausgeschaltet	eingeschaltet
Keine Spülung des Absorptionsraumes	1) 75,4"	3) 74,6"
	2) 75,2	4) 59
Anodenraum 0,5 ccm/Sek.		5) 54,2
		6) 51,4
Kathodenraum 1 ccm/Sek.	7) 65,4	9) 65,4
	8) 71,7	10) 54,8
Strömung unterbrochen und Feld ausgeschaltet		
	11) 50,0"	
	12) 52,0	
	13) 53,0	
	14) 54,4	
Spülung der Elektrodenräume		
	15) 64,0"	
	16) 70,0	

Dieser Versuch lehrt, daß die Wirkung des Feldes erst nach einiger Zeit einsetzte (ein weiterer Versuch, der hier nicht mitgeteilt ist, zeigte dasselbe). Messung 3) stimmt mit 2) fast überein. Die durch das Feld hervorgerufene starke Veränderung kann somit keine spezifisch elektrische sein.

Um ganz sicher zu gehen, wurden die Versuche im elektrischen Wechselfelde wiederholt, da hierbei keine elektrische Zersetzung zustande kommt. Als Stromquelle diente ein Wechselstromgenerator von 220 Volt Wechselspannung und der Frequenz 500/Sek.

11. Versuch:

	Wechselfeld ausgeschaltet	Wechselfeld eingeschaltet
Ohne Spülung der einzelnen Räume.	1) 80,0"	3) 77,0"
	2) 80,4	4) 76,7
		5) 76,2
	6) 78,0	
	7) 80,0	
	8) 80,0	

Der Anfangswert wird wieder erreicht, es sind also keine irreversiblen Veränderungen der Lösung zurückgeblieben; zu berücksichtigen ist jetzt nur noch der Einfluß der Temperatur. In zwei Versuchen wurde einmal der Temperatureinfluß für sich, dann die kombinierte Wirkung von Temperatur und Wechselfeld untersucht.

Es wurde so verfahren: Zunächst wurde die Aufladezeit t_1 bei einer bestimmten Temperatur gemessen, dann die Lösung mittels elektrischer Heizung erwärmt und die Aufladezeit t_2 bestimmt. Die Temperaturdifferenz wurde mittels der Thermokombination Fe Konstantan gemessen. Vor und nach jeder Messung der Aufladezeit wurde die Stellung des Fadenkreuzes auf der Galvanometerskala notiert. Die Werte differierten im allgemeinen. Der Mittelwert ergab die mittlere Temperatur der Lösung während der Messung. 10 Skalenteile entsprachen der Temperaturdifferenz von 1^0 Cels. Damit die Differenzen der Aufladezeiten bei beliebigen Versuchen aufeinander beziehbar werden, müssen sie, bzw. die Verhältnisse $\frac{t_1}{t_2}$, umgerechnet werden auf die Temperaturdifferenz von 1^0 Cels. Es sei ΔE die Extinktionsänderung pro Grad, $t_1 - t_2$ die Differenz der Aufladezeiten bei der Temperaturänderung τ^0. Dann darf für den Fall, daß sich die Extinktion der Lösung linear mit der Temperatur ändert, gesetzt werden:

$$\frac{t_2}{t_1} = 10^{-\tau \cdot \Delta E} \quad \text{und} \quad \Delta E = \frac{1}{\tau} \cdot \log \frac{t_1}{t_2}.$$

Der 12. Versuch enthält die zur Berechnung von ΔE notwendigen Daten. Das Wechselfeld ist während des ganzen 12. Versuches ausgeschaltet.

Das Δ E des 13. Versuches dagegen bedeutet die Extinktionsänderung pro Grad einschließlich der durch das Feld hervorgerufenen

12. Versuch:

	Aufladezeit t_1	Aufladezeit t_2 (b. höh. Temp.)	Temp.-Diff.	$\Delta E \cdot 10^3$
Wechselfeld dauernd ausgeschaltet.	1) 96,2"	2) 94,8"	5,6°	− 1,13
	3) 96,2	4) 95,4	5,2	− 0,7
	5) 97,8	6) 96,8	5,0	− 0,89
	7) 99,5	8) 97,2	4,7	− 2,16
	9) 104,0	10) 102,4	5,6	− 1,2
	11) 104,4	12) 103,0	5,2	− 1,12

9) bis 12) wurden nach Beendigung des 13. Versuches gewonnen.

13. Versuch:

Wechselfeld ausgeschaltet	Wechselfeld eingeschaltet	Temp.-Diff.	$\Delta E \cdot 10^3$
1) 103,0"	2) 102,4"	2,3°	− 1,10
3) 103,0	4) 101,8	2,4	− 2,21
5) 103,2	6) 102,3	2,8	− 1,65

Wirkung. Zu Versuch 13 muß noch eine Bemerkung gemacht werden: Der stationäre Endzustand der Temperatur bei der elektrischen Erwärmung wurde nicht abgewartet, sondern sofort nach Einschalten des Wechselfeldes mit der Messung der Aufladezeit begonnen, weil die Versuche sonst längere Zeiten beansprucht hätten und sich andere Fehler hätten bemerkbar machen können. Für die Berechnung der Temperaturdifferenzen wurden die Werte vor Einschalten des Stromes und die sich erst im Verlaufe der Extinktionsmessungen ergebenden Endwerte der Temperatur berücksichtigt. Da nun die Aufladem ethode über sämtliche im Verlaufe der Messung auftretenden Temperaturen integriert, sind die angenommenen Temperaturdifferenzen zu groß und Δ E entsprechend sicher zu klein. Berücksichtigt man dieses, dann zeigt ein Vergleich, daß die Δ E-Werte des 13. Versuches höher liegen als die des 12. Ob man darin die elektrische Wirkung des Feldes erblicken darf, erscheint wegen der Kleinheit des Effektes sehr fraglich. Aus diesem Grunde wurde auch davon Abstand genommen, die Versuche auf solche Lösungen organischer Substanzen auszudehnen, die keine Zwitterionen enthalten, um so aus Unterschieden des Verhaltens Schlüsse ziehen zu können.

2. Untersuchungen an kolloiddispersen Systemen (Vanadinpentoxyd-Sol).

Zwei Gründe waren es, die den Anlaß gaben, das vielfach untersuchte V_2O_5-Sol einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen: Einmal um die Größe der Farbänderung festzustellen, die durch mag-

netisches und elektrisches Feld erzeugt wird. Das dürfte einen Anhaltspunkt geben betreffs der zu erwartenden Größe bei molekulardispersen Lösungen. Bekanntlich geht aus ultramikroskopischen Befunden hervor, daß V_2O_5-Kolloidteilchen stäbchenförmigen Bau besitzen und elektrisch polar sind; das beweist ihre Fähigkeit, sich im elektrischen Feld mit ihrer Längsachse parallel zu den Kraftlinien zu stellen. Daß man es hier mit einem Modell eines starren Dipoles zu tun hat, ist wohl möglich. Der zweite Grund war der, einen Vergleich ziehen zu können zwischen der elektrischen und magnetischen Polarisierbarkeit. Es scheint nämlich aus der Literatur hervorzugehen, daß die magnetische Doppelbrechung, obwohl bedeutend schwerer feststellbar als die Strömungsdoppelbrechung, wohl erkannt, aber in ihrem Vorzeichen nicht richtig gedeutet worden war. Diesselhorst und Freundlich[1]) vermuteten, daß sich die Teilchen parallel zu den Kraftlinien einstellen würden. Das steht im Widerspruch zu den Ergebnissen dieser Arbeit, wonach sich die Teilchen senkrecht zum magnetischen Feld und parallel zum elektrischen einstellen. Die optischen Effekte sind nämlich gerade umgekehrt zueinander. Darüber geben die folgenden Versuche Aufschluß.

14. Versuch:

Magnetfeld ausgeschaltet	Magnetfeld eingeschaltet	Bemerkungen
1) 116.6°	2) 115.4°	$\lambda = 571$ mμ, transversale Beobachtung, Schwingungsrichtg. des Lichtes ∥ zu den Kraftlinien.
3) 116.2	4) 115.6	
5) 116.4	6) 115.4	

Die parallel zu den Kraftlinien liegende Komponente des polarisierten Lichtes, nämlich der elektrische Lichtvektor, wird schwächer absorbiert als es ohne Feld der Fall ist. Der Unterschied ist klein, aber immerhin deutlich. Um hieraus einen Schluß ziehen zu können auf das Vorzeichen der erzeugten Anisotropie, muß noch das Verhalten des senkrecht zum Feld schwingenden elektrischen Lichtvektors untersucht werden. Eine Änderung der Absorption konnte nicht festgestellt werden. Das Vorzeichen muß demnach negativ sein, wenn man die Festsetzung trifft, daß der Dichroismus positiv ist, falls der parallel zum Feld schwingende Lichtvektor stärker absorbiert wird als der andere. Versuche mit blauem Quecksilberlicht ($\lambda = 436 - 405$ mμ), die stärkere Effekte gaben, sollen, da unpolarisiertes Licht benutzt wurde und das Ergebnis daher zur Klärung der Frage ohne Bedeutung ist, nicht angeführt werden.

[1]) Elster- und Geitel-Festschrift, S. 451, Braunschweig (1915).

Versuche im elektrischen Feld wurden teils mit Gleich-, teils mit Wechselstrom ausgeführt; ganz einwandfrei waren aber nur die letzteren.

15. Versuch:

Wechselfeld ausgeschaltet	Wechselfeld eingeschaltet	Bemerkungen
1) 91,7″	3) 95,4″	$\lambda = 546$ mμ.
2) 91,5	4) –	Elektr. Lichtvektor
5) 91,6	6) 95,8	∥ zu den Kraftlinien
7) 91,8	8) –	schwingend.

16. Versuch:

Wechselfeld ausgeschaltet	Wechselfeld eingeschaltet	Bemerkungen
1) 85,0″	2) 80,7″	$\lambda = 546$ mμ.
3) 84,4	4) 81,4	Elektr. Lichtvektor
5) 84,4	5) –	⊥ zu den Kraftlinien
		schwingend.

Der Dichroismus ist also positiv und von beträchtlicher Größe und entspricht dem Verhalten, wie es von Diesselhorst und Freundlich ebenfalls gefunden wurde. Der negative magnetische Dichroismus läßt darauf schließen, daß die V_2O_5-Teilchen das Verhalten von diamagnetischen Stäbchen in starken Feldern aufweisen.

3. Untersuchungen an groben Suspensionen von Methylorange und Helianthin.

Bei der magnetischen Untersuchung gesättigter, molekulardisperser Lösungen von Methylorange in Wasser konnte gelegentlich festgestellt werden, daß außerordentlich große Effekte auftraten, wenn sich die Lösung infolge von Temperaturänderung getrübt hatte. Es erschien von einigem Interesse, zu wissen, ob dies auch für Suspensionen anderer Stoffe zutraf. Von den zahlreichen Beobachtungen soll nur eine sehr beschränkte Anzahl hier angeführt werden, was um so mehr berechtigt ist, als bereits vor geraumer Zeit von Meslin[1]) zahlreiche Suspensionen unter diesem Gesichtspunkt betrachtet worden sind. Es stellte sich dabei heraus, daß alle Stoffe zu einem Dichroismus fähig sind (gefärbte und ungefärbte), soweit sie nicht im regulären System kristallisieren. Elektrische Felder kamen bei Chaudier[2]) zur Anwendung. Die Stoffe wurden suspendiert in indifferenten Flüssigkeiten, wie Benzol, CS_2 usw. Im Grunde genommen sind diese Untersuchungen wissenschaftlich ohne größere

[1]) C. r. **136**, 888 und 1641 (1903); C. r. **137**, 247 (1904).
[2]) A. ch. **15**, 67 (1908).

Bedeutung, da sie nichts anderes sind als die Übertragung von an makroskopischen Kristallen wohlbekannten Erscheinungen auf mikroskopische. Alle Kristalle, unter Ausschluß der genannten Ausnahme, lassen sich im magnetischen und im elektrischen Felde richten; es sei nur an die in der Experimentalphysik gebräuchliche Sichtbarmachung elektrischer Feldlinien durch Gipskristallpulver erinnert. Von diesem Standpunkte aus betrachtet, muß sogar die an V_2O_5-Solen beobachtete Doppelbrechung und der damit verbundene Dichroimus in magnetischen und elektrischen Feldern als eine Selbstverständlichkeit erscheinen, nachdem durch Röntgenaufnahmen festgestellt worden war, daß den kleinsten Teilchen kristallinisches Gefüge zukommt. Es muß als ein Versuch einer Selbstrechtfertigung aufgefaßt werden, wenn Chaudier in einem letzten Kapitel seiner Abhandlung verschiedene Anwendungsmöglichkeiten bespricht, wozu die Messung des Dichroismus bzw. der Doppelbrechung grober Suspensionen im magnetischen und im elektrischen Felde dienen könnte. Es ist insofern schon ein sehr zweifelhaftes Verfahren, als den Aufschlämmungen von Kristallpulvern nicht die Eigenschaften zukommen, die man von Standardsubstanzen verlangen muß.

Die dichroitischen Erscheinungen an Kristallsuspensionen sind qualitativ zu verstehen aus dem Zusammentreffen mehrerer Wirkungen: Maßgebend ist die Gestalt der Kristalle, ob blättchen- oder nadelförmig, der Eigendichroismus und der Brechungsindex der zerteilenden Flüssigkeit; der Dichroismus wird daher von der Wellenlänge des benutzten Lichtes abhängig sein. Folgende Versuche sollen dies anschaulich machen.

Suspension von Methylorange (Na-Salz des Helianthins) in Wasser.

17. Versuch:

Magnetfeld ausgeschaltet	Magnetfeld eingeschaltet	Bemerkungen
1) 116,0″	3) 137,0″	$\lambda = 546 + 571$ mμ.
2) 116,0	4) 137,8	Elektr. Lichtvektor ⊥
5) 129,8	7) 138,7	zu den Kraftlinien
6) 129,8	8) –	schwingend.
9) 129,2	10) –	

18. Versuch:

Magnetfeld ausgeschaltet	Magnetfeld eingeschaltet	Bemerkungen
1) 140,2″	3) 175,4″	$\lambda = 546 + 571$ mμ.
2) 140,0	4) 179,0	Elektr. Lichtvektor ∥
5) 146,0	7) –	zu den Kraftlinien
6) 147,8	8) –	schwingend.

Unmittelbar anschließend an 17. Versuch.

19. Versuch:

Magnetfeld ausgeschaltet	Magnetfeld eingeschaltet	Bemerkungen
1) 133,5″	3) 134,2″	$\lambda = 571$ mμ. Elektr. Lichtvektor ⊥ zu den Kraftlinien schwingend.
2) –	4) 132,6	
5) 132,2	7) 133,8	
6) 131,6	8) –	
9) 132,4	10) –	
Folgende Messungen anschließend an 20. Versuch.		
11) 121,4″	13) 121,0″	
12) 120,8	14) 120,6	
15) 122,0	16) 121,0	

20. Versuch:

Magnetfeld ausgeschaltet	Magnetfeld eingeschaltet	Bemerkungen
1) 125,0″	3) 137,0″	$\lambda = 571$ mμ. Elektr. Lichtvektor ∥ zu den Kraftlinien schwingend.
2) 125,2	4) 137,0	
5) 125,0	6) –	

Schematisch dargestellt, der besseren Übersicht wegen, erhält man zwei Bilder (siehe Fig. 4). NS bedeuten die Pole des Magneten, die zu

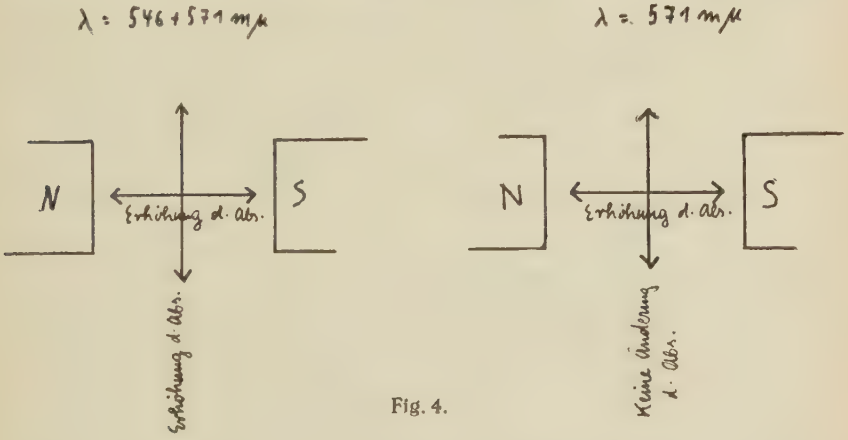


Fig. 4.

einander senkrechten Pfeile die Schwingungsrichtungen des elektrischen Lichtvektors. Es ist ein Nachteil dieser Methode, daß der Dichroismus nicht direkt abgelesen werden kann, und in Fällen, wo sowohl die parallele als auch die senkrechte Lichtschwingung im Felde stärker absorbiert wird, oft keine Endscheidung getroffen werden kann*).

*) Kongorot in $\frac{n}{1000}$ HCl zeigt im Magnetfeld positiven Dichroismus, dessen Vorzeichen leicht festzustellen war, da der parallel zum Feld schwingende Strahl stärker, der senkrecht dazu schwingende Strahl schwächer absorbiert wurde, als es ohne Feld der Fall war ($\lambda = 571$ mμ).

Indessen liegt die Sache im 17. und 18.Versuch günstig, da die Unterschiede in den Aufladezeiten beträchtlich sind (die Auswertung ist allerdings in diesem Falle rein formal, da sich der Begriff des Dichroismus nur auf homogenes Licht erstreckt). In einer Suspension von Helianthin in Wasser, beobachtet bei $\lambda = 571$ mμ und $\lambda = 546$ mμ, wo die Verhältnisse ähnlich waren, konnte ebenfalls entschieden werden; der Dichroismus war positiv. Ob der Dichroismus bei andern Wellenlängen sein Vorzeichen umzukehren vermag, wage ich nicht zu entscheiden.

Der zu erwartende „longitudinale Effekt" (d. h. Effekt bei Durchsicht parallel zu den Kraftlinien) an einer Suspension von Methylorange in Wasser war vorhanden und beträchtlich. Das Feld bewirkte eine Verkleinerung der Extinktion. Auf einen Fall mag noch aufmerksam gemacht werden: Eine Suspension von Helianthin in Benzol zeigt verschiedenen Dichroismus, je nachdem man elektrische Gleichfelder oder Wechselfelder anwendet. Der Beobachtungstrog hatte eine Dicke von 2 cm, die Elektroden, breite Messingbleche, waren in einen Gipsdeckel fest eingelassen, der das Gefäß vollkommen dicht abschloß, um eine Verdampfung des Benzols zu verhindern.

Helianthin in Benzol.

21. Versuch:

Elektrisches Gleichfeld ausgeschaltet	eingeschaltet	Bemerkungen
1) 63,6″	3) 65,8″	$\lambda = 546$ mμ. Elektr.
2) 64,0	4) –	Lichtvektor ∥ zu
5) 62,8	6) 65,7	den Kraftlinien
7) 61,8	8) –	schwingend.

22. Versuch:

Elektrisches Gleichfeld ausgeschaltet	eingeschaltet	Bemerkungen
1) 84,2″	3) 86,0″	$\lambda = 546$ mμ. Elektr.
2) 84,0	4) –	Lichtvektor ⊥ zu
5) 83,8	6) 84,2	den Kraftlinien
7) 81,6		schwingend.

23. Versuch:

Wechselfeld ausgeschaltet	eingeschaltet	Bemerkungen
1) 73,8″	4) 77,0″	$\lambda = 436$ mμ. Elektr.
2) 74,2	5) –	Lichtvektor ∥ zu
3) 74,4	6) –	den Kraftlinien
7) 73,7	8) 77,0	schwingend.
9) 73,5	10) 76,2	
11) 72,8	12) –	

24. Versuch:

Wechselfeld ausgeschaltet	Wechselfeld eingeschaltet	Bemerkungen
1) 69,0″	2) 65,7″	$\lambda = 436$ mμ. Elektr. Lichtvektor $\perp$ zu den Kraftlinien schwingend.
3) 67,6	4) 65,0	
5) 67,0	6) 64,8	
7) 66,0	8) –	

Einige weitere Messungen lassen die Verschiedenartigkeit der Feldwirkung noch besser erkennen. Es wurde so verfahren, daß einmal Gleichfeld und das andere Mal Wechselfeld an die Elektroden gelegt wurde. Wie man sieht, verursacht Gleichstrom eine Erhöhung der

Helianthin in Benzol.

25. Versuch:

ausgeschaltet	eingeschaltet	Bemerkungen
Gleichfeld		$\lambda = 546$ mμ. Elektr. Lichtvektor $\perp$ zu den Kraftlinien schwingend.
1) 67,2″	3) 71,6″	
2) 67,4	4) –	
5) 64,2	6) 66,4	
Wechselfeld		
7) 62,8″	10) 57,4″	
8) 61,0	11) –	
9) 59,0	12) –	
13) 58,4″	14) 56,7″	
15) 56,8		

Derselbe Versuch mit größerer Aufladezeit wiederholt.

26. Versuch:

ausgeschaltet	eingeschaltet	Bemerkungen
Wechselfeld		wie 25. Versuch.
1) 97,8″	3) 95,8″	
2) 97,8	4) –	
5) 97,0	6) –	
Gleichfeld		
7) 95,4″	8) 101,6″	
9) 94,2		
10) 90,4		
11) 92,2		
Wechselfeld		
12) 91,4″	13) 88,8″	
14) 89,8	15) 87,4	
16) 90,0		

27. Versuch:

ausgeschaltet	eingeschaltet	Bemerkungen
Wechselfeld		$\lambda = 546$ mμ. Elektr. Lichtvektor ∥ zu den Kraftlinien schwingend.
1) 114,5″	3) 115,2″	
2) 113,8	4) –	
Gleichfeld		
5) 113,2″	7) 116,4″	
6) 113,0	8) –	
9) 113,6		

Absorption, Wechselstrom eine Erniedrigung, falls der elektrische Lichtvektor senkrecht zu den Kraftlinien schwingt, im anderen Falle gibt es jedesmal eine Erhöhung. Der durch das Wechselfeld erzwungene Dichroismus ist positiv, während er für das elektrische Gleichfeld mit weniger großer Sicherheit als negativ angesprochen werden kann. Letzteres Resultat steht im Einklang mit den Messungen von Chaudier, der stets negativen Dichroismus beobachtete, gleichviel welcher Art die Verteilungsflüssigkeit war. Die Erzeugung des elektrischen Feldes geschah bei Chaudier durch eine Induktionsspule, die zwar bekanntlich zerhackten Wechselstrom liefert; indessen ist für die Richtung der Teilchen die Größe der Spannung maßgebend, die überragende Werte nur bei Öffnung des Primärstromkreises erlangt. Die Gesamtwirkung wird also die eines pulsierenden Gleichfeldes sein.

Eine Erklärung für das unterschiedliche optische Verhalten der Suspension je nach dem erzeugenden Feld konnte nicht gegeben werden, hängt aber offenbar mit der Trägheit der Teilchen zusammen, die infolge ihrer beträchtlichen Größe dem schnellen Wechseln des Feldes nicht mehr zu folgen vermögen, sodaß eine andersartige Einstellung der Teilchen resultieren wird.

VI. Folgerungen.

Die Frage nach dem optischen Verhalten von sauren Helianthinlösungen in magnetischen und elektrischen Feldern bildete den Ausgangspunkt für vorliegende Arbeit, ihr wurde das größere Interesse entgegengebracht. Ein Rückblick ist daher am Platze, und zwar soll versucht werden, Gründe zu finden für die der Erwartung entgegenlaufenden Aussagen der Experimente. Das ist zum größeren Teil bereits in dem IV. Kapitel geschehen, wo deutlich auf die Hindernisse aufmerksam gemacht wurde, die einer Beweisführung zu Gunsten oder Ungunsten der Existenz von Zwitterionen auf dem eingeschlagenen optischen Wege entgegenstehen. Der Übersichtlichkeit wegen soll aber alles, was für richtig erkannt wurde, hier nochmals angeführt werden: Bei der Erörterung der Möglichkeit, ob man nicht quantitative Messungen des Kerr-Effektes zur Grundlage des experimentellen Zwitterionenstudiums machen könne, wurde eine Überschlagsrechnung durchgeführt, die erkennen ließ, daß man nur im Falle eines positiven Resultates mit Sicherheit auf die Existenz von großen Dipolen schließen konnte. Erschwerend für die Auswertung derartiger Messungen ist

1. die geringe Löslichkeit des Helianthins in verdünnten Säuren;
2. die große Leitfähigkeit des sauren Lösungsmittels, welche sekundäre Störungen durch die Stromwärme verursacht;
3. der optische Effekt des gelösten Stoffes tritt nur in Kombination mit dem des Lösungsmittels auf.

Für die hier angewandte photometrische Methode gelten dieselben Schwierigkeiten mit Ausnahme des Punktes 3, sie liefert den reinen optischen Effekt des Gelösten. Theoretisch denkbar ist übrigens eine Methode, die, falls sie realisiert werden könnte, einige Aussicht auf Erfolg bieten würde: Die geringe Löslichkeit des Helianthins wird wettgemacht durch die longitudinale Betrachtung sehr dicker Schichten. Man müßte natürlich durchsichtige Elektroden (Netzelektroden) benutzen, wie das in hier nicht mitgeteilten Versuchen zum Studium einer Suspension von Helianthin in Benzol mit Erfolg geschehen ist. Die Methode setzt starke Lichtquellen voraus. Im übrigen könnte genau so verfahren werden wie bei der Methode

der transversalen Beobachtung; es müßte besonderer Wert darauf gelegt werden, daß der Querschnitt der Röhre sehr klein wird. Daß man auf diese Weise – theoretisch wenigstens – sehr kleine Effekte in den Bereich des Meßbaren übertragen kann, will ich anschließend zeigen.

Daß man die Empfindlichkeit der photometrischen Methode allein bereits durch Verlängerung der Aufladezeit hochtreiben kann, wurde früher schon einmal gesagt; es zeigte sich, daß der Ausdruck $\frac{t_1 - t_2}{t_1}$ nur abhängig ist von ΔE (siehe Seite 32). Eine Vergrößerung von t_1 verlangt notwendig eine solche der Differenz $t_1 - t_2$. Das hat natürlich eine Grenze, weil sich mit Verlangsamung des Versuches alle Unzulänglichkeiten (Isolationsmängel, Inkonstanz der Lichtquelle) bemerkbar machen. Nehmen wir der Einfachheit halber an, die Aufladezeit t betrage in allen Fällen 100 Sekunden. t sei die Aufladezeit, ohne daß ein Feld anliegt. Dann ist nach dem Lambert'schen Gesetz

$$J = J_0 \cdot 10^{-E \cdot d}$$

wo E die Extinktion für die Schichtdicke 1 cm sei. Für die Feldstärke $\mathfrak{E}$, die in allen Fällen konstant gehalten werde, gelte ein anderes E, nämlich E_e. Dann ist

$$J_e = J_0 \cdot 10^{-E_e \cdot d} .$$

Beide Gleichungen kombiniert liefern die Beziehung

$$\frac{t_e}{t} = 10^{-(E - E_e) \cdot d} .$$

Mit der Annahme, daß $(E - E_e) = 0{,}0518$ und t stets = 100 Sek. ist, wurden Werte von t_e für verschiedene Schichtdicken d in folgender Tabelle zusammengestellt.

d in cm	0,1	1,0	10,0	100,0
t in Sek.	100	100	100	100
t_e in Sek.	98 81	88,76	30,3	$6{,}6 \cdot 10^{-4}$

Mit anderen Worten: Bei einer Schichtdicke von 100 cm müßte eine etwa 1000 mal kleinere Differenz $(E - E_e)$ bequem nachgewiesen werden können.

Es wäre von Nutzen gewesen, wenn photometrische Messungen an reinen Flüssigkeiten vorgelegen hätten, die eine Kerr-Konstante des „Dichroismus" geliefert hätten; man hätte wenigstens einen Anhaltspunkt für die Größe des dichroitischen Effektes gehabt. Schließlich müßte eine geeignete Dispersionsformel – formal tut dies

bereits die Formel der Elektronentheorie – den elektrischen Dichroismus aus der Doppelbrechung zu berechnen gestatten. Inwieweit das möglich ist, entzieht sich meiner Kenntnis. Erst wenn diese Vorfragen restlos geklärt sind, kann daran gedacht werden, die Experimente zu deuten. Vorläufig muß es offen bleiben, ob das Ausbleiben der erwarteten Effekte einer Kompensation von an sich großen Dipolen zugeschrieben werden muß. Es ist nicht ausgeschlossen, daß man auf einen direkten Beweis der hier angestrebten Art verzichten muß.

VII. Zusammenfassung.

1. Es sollte geprüft werden, ob und wie Dipolgebilde, wie man sie insbesondere in Zwitterionen der Ampholyte zu suchen hat, durch elektrische und magnetische Orientierung in ihrem optischen Verhalten beeinflußt werden.
2. Es ist zu erwarten, daß sich die etwaige Richtwirkung in dem Auftreten von Doppelbrechung und Hand in Hand damit gehendem Dichroismus verrät, bezw. in einer Farbänderung des Stoffes.
3. Im Gegensatze zu Untersuchungen von anderer Seite, die sich auf die Feststellung der Doppelbrechung beschränkten, wurde eine Methode zum Nachweise des Dichroismus bezw. der Farbänderung des Stoffes, beruhend auf der Messung der Absorption nach einer lichtelektrischen Methode, ausgearbeitet.
4. An molekulardispersen Systemen (Helianthin) konnte weder durch magnetische noch durch elektrische Beeinflussung mit Sicherheit ein Effekt erzielt werden.
5. Kolloide Systeme (V_2O_5-Sol) und gröbere Suspensionen (Helianthin, Methylorange, Kongorot) ließen deutliche Effekte erkennen.
6. Als nächstliegende Ursache für das Zustandekommen des Dichroismus kann man das Auftreten einer elektrischen (magnetischen) Polarisation annehmen, deren Störung durch die Molekularbewegung das Ausbleiben der gesuchten Effekte bei molekulardispersen Systemen erklären würde, falls nicht die Polarisierbarkeit an sich überhaupt zu gering ist.
7. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß die mangelnde Intensität der Richtwirkung sich durch eine Vergrößerung der Konzentration der dipolaren Gebilde ausgleichen läßt; jedoch sind vorläufig geeignete Beispiele nicht bekannt.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Thiel ausgeführt. Mit den Versuchen wurde Anfang des Sommersemesters 1925 begonnen und gegen Ende des Wintersemesters 1926/27 aufgehört. Der endgültige Abschluß der Dissertation wurde in den ersten Monaten des Wintersemesters 1927 erreicht.

Herrn Prof. Thiel schulde ich aufrichtigen Dank für das unermüdliche Interesse an meiner Ausbildung und für die tatkräftige Unterstützung in jeder Beziehung.

Lebenslauf.

Am 24. August 1899 wurde ich, Karl Erich Eberhart, als Sohn des Steigers Karl Eberhart zu Güchenbach (Saargebiet) geboren. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit. Meine Kindheit verlebte ich auf der Grube v. d. Heydt, besuchte dort die Volksschule, seit 1910 die Oberrealschule zu Saarbrücken. Im Juni 1918 wurde ich zum Heeresdienst eingezogen, nachdem ich die Notreifeprüfung bestanden hatte. Meine militärische Ausbildung erhielt ich beim Inf. Reg. Nr. 137 in Hagenau (Elsaß); sie wurde fortgesetzt in einem Rekrutendepot, von wo aus ich ins Feld kam. März 1919 wurde ich aus dem Heeresdienst entlassen.

Im Sommersemester 1919 begann ich an der Universität Bonn das Studium der Mathematik und Physik, entschloß mich dann nach zwei Semestern zum Studium der Chemie. Die praktischen Übungen erledigte ich im „Laboratorium für angewandte Chemie" zu München und zwar in der Zeit von Mai 1920 bis März 1924. Das erste Verbandsexamen bestand ich im Juli 1922, das zweite im März 1924. Zur Verbesserung der wissenschaftlichen Grundlage zum Studium der physikalischen Chemie beschäftigte ich mich in den beiden folgenden Semestern mit Physik und Mathematik. Seit Sommersemester 1925 gehöre ich dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg an.

Meine akademischen Lehrer waren:

in Bonn: Hahn, Grebe, Gewecke, Verweyen.

in München: Th. Paul, R. Willstätter, W. Wien, Grätz, Hartogs, Fajans, K. Herzfeld, Groth und G. Wenzel.

in Marburg: Thiel.

Ihnen allen schulde ich großen Dank.